

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE PARACETAMOL A TRAVÉS DEL PROCESO FOTO-FENTON

Duarte, Sofía

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC I)

Director: Conte, Leandro

Codirector: Schenone, Agustina

Área: Ingeniería

Palabras clave: paracetamol, foto-Fenton, diseño de experimentos

INTRODUCCIÓN

El paracetamol es uno de los productos farmacéuticos más consumidos a nivel mundial y, actualmente, es considerado un contaminante emergente. Se demostró que, luego de la aplicación de tratamientos biológicos, concentraciones apreciables de este compuesto aún pueden ser encontradas en efluentes de plantas de tratamiento, cuyo destino final son los cursos de agua (Stamatis y Konstantinou, 2013). A pesar de la baja concentración que alcanza en las aguas superficiales, el paracetamol es capaz de afectar gravemente a los organismos acuáticos (Santos et al., 2010). Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) representan una alternativa factible para la degradación de contaminantes emergentes, gracias a su eficiencia para remover materia orgánica debido a la formación de especies altamente reactivas, tales como los radicales hidroxilos (Alalm et al., 2014). Entre los PAOs empleados para el tratamiento de aguas residuales se destacan los procesos Fenton y foto-Fenton. Este último es particularmente atractivo desde el punto de vista económico y ambiental por la posibilidad de aprovechar la energía solar en el proceso.

El estudio de la degradación de un compuesto orgánico a través del proceso Fenton y foto-Fenton involucra la evaluación de numerosos factores experimentales, cada uno de los cuales tiene una influencia diferente en la reacción. En estas investigaciones, es útil la aplicación de métodos de diseño experimental que permitan realizar un *screening* de los factores críticos del proceso, determinando la magnitud y forma en la cual las variables afectan a la respuesta (Montgomery, 2013).

OBJETIVOS

- Estudiar la degradación del paracetamol en condiciones de pH natural (pH=5.5), a través del proceso foto-Fenton, empleando como catalizador ferrioxalato.
- Aplicar un diseño de experimentos con el propósito de identificar las variables experimentales que inciden en el proceso foto-Fenton.

METODOLOGÍA

A fin de seleccionar las condiciones experimentales que influyen en la degradación del contaminante paracetamol a través de la reacción Fenton y foto-Fenton, se desarrolló una serie de experimentos siguiendo un diseño factorial completo. Fueron analizados tres factores a dos niveles diferentes, presentados en la **Tabla 1**. Dicho diseño implica la realización de 8 experimentos. La variable respuesta medida fue la conversión de paracetamol luego de 120 minutos de reacción ($X_{120,obs}^{PCT}$).

Título del proyecto: Eliminación de Contaminantes de Impacto Ambiental mediante Procesos Avanzados de Oxidación y Procesos Biológicos

Instrumento: CAI+D UNL

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: UNL

Directora: Dra. Cristina Zalazar

Tabla 1. Factores y niveles del diseño factorial aplicado.

Factor	Unidades	Valor mínimo		Valor máximo	
		Real	Codificado	Real	Codificado
Radiación (RAD)	-	SIN	-1	CON	+1
Temperatura (T)	°C	25	-1	50	+1
Concentración de H ₂ O ₂ (HP)	ppm	189	-1	756	+1

El dispositivo en el que se llevaron adelante los ensayos de degradación fue un reactor de placa plana (0,07 L) de vidrio borosilicato, con reciclo externo. El sistema incluye un tanque de almacenamiento (3 L) equipado con un sistema para la toma de muestra de líquidos, un termómetro, un medidor de pH, un baño térmico para mantener la temperatura constante y una bomba centrífuga, la cual permite las condiciones de mezclado adecuadas para el desarrollo de la reacción. En los ensayos foto-Fenton, el reactor fue iluminado lateralmente con un simulador solar UV-Visible, siendo el nivel de radiación utilizado 57,5 W/m².

Las muestras analizadas fueron soluciones de agua ultrapura a las cuales se les adicionó una cantidad determinada de contaminante. En los ensayos planteados en la presente investigación, las concentraciones iniciales de paracetamol (PCT) y Fe⁺³ fueron de 40 ppm y 3 ppm, respectivamente. Para que la reacción pueda ser llevada adelante a pH 5.5, el hierro se complejó con oxalato, en una relación molar Fe/oxalato de 1/10. Por lo tanto, la concentración final de dicho compuesto fue de 47,5 ppm.

Para comenzar el experimento, se estableció la temperatura deseada en el sistema empleando el baño térmico. Posteriormente, se agregó la solución de PCT y oxalato férrico al tanque de almacenamiento del dispositivo experimental. El pH fue ajustado a 5.5, a través del agregado de hidróxido de sodio concentrado. Finalmente, se incorporó la solución de HP, a la concentración requerida por el ensayo y se dejó homogeneizar 1 minuto. Se tomó la muestra que corresponde al tiempo 0, y se permitió el paso de radiación en los ensayos que sea necesario. El tiempo total de la reacción fue de 180 minutos, y las muestras fueron extraídas en tiempos predefinidos, durante todo el ensayo (t = 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 minutos).

Las muestras tomadas fueron fraccionadas en alícuotas, para luego realizar determinaciones analíticas. La concentración de paracetamol fue determinada mediante HPLC-UV/Vis, mientras que las concentraciones de peróxido de hidrógeno y hierro se cuantificaron mediante técnicas colorimétricas empleando un espectrofotómetro. El ion oxalato se cuantificó por cromatografía iónica.

RESULTADOS

Se evaluó el comportamiento del sistema en la degradación del contaminante PCT en medio acuoso a pH 5.5, analizando la influencia de las diferentes variables experimentales en el proceso. Los valores de la variable respuesta obtenidos en los diferentes tratamientos se presentan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Tratamientos propuestos por el diseño factorial completo. Los niveles de los factores se encuentran expresados en su forma codificada.

Tratamiento (RAD;T;HP)	$X_{120, pred}^{PCT}(\%)$	Tratamiento (RAD;T;HP)	$X_{120, pred}^{PCT}(\%)$
(-1;-1;-1)	9.41	(1;1;-1)	23.58
(1;-1;-1)	88.41	(1;-1;1)	70.30
(-1;1;-1)	76.62	(-1;1;1)	80.73
(-1;-1;1)	99.45	(1;1;1)	97.75

Los resultados del diseño experimental indicaron que los factores considerados significativos son RAD, T, HP, y las interacciones RAD·T y RAD·HP. La **Tabla 3** expone los resultados del ANOVA realizado para este análisis.

Tabla 3. Resultados del ANOVA. Validación del modelo y los coeficientes.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Valor F	p-valor
Modelo	7845,43	5	1569,09	33,90	0,029
RAD	3426,90	1	3426,90	74,04	0,013
T	3315,16	1	3315,16	71,63	0,014
HP	0,29	1	0,29	0,01	0,944
RAD·T	921,72	1	921,72	19,92	0,047
RAD·HP	181,37	1	181,37	3,92	0,186
Residual	92,56	2	46,28		
Total	7938,00	7			

La **ecuación 1** representa, en términos de los factores codificados, el modelo obtenido.

$$X_{120, pred}^{PCT} = 68,28 + 20,70 \cdot RAD + 20,36 \cdot T - 0,19 \cdot HP - 10,73 \cdot RAD \cdot T - 4,76 \cdot RAD \cdot HP \quad (1)$$

siendo $R^2 = 0,988$ y $R_{adj}^2 = 0,959$

La **Figura 1** presenta la interacción entre los factores T y RAD. Como puede observarse, para una concentración de HP igual a 189 ppm y en presencia de radiación, la respuesta medida no es significativamente diferente para ambas temperaturas, mientras que en ausencia de radiación la conversión final de paracetamol es altamente dependiente de la temperatura, lográndose una mayor degradación cuando la temperatura es superior. Los valores obtenidos de degradación en estas condiciones son de $X_{120, obs}^{PCT} = 9,41\%$ y de $X_{120, obs}^{PCT} = 76,62\%$ para temperaturas de 25°C y 50°C respectivamente.

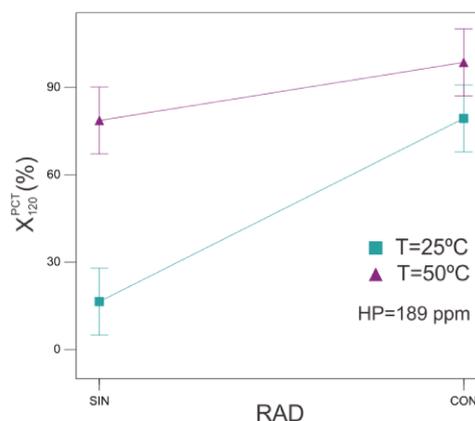


Figura 1. Interacción entre RAD y T a una concentración de HP=189 ppm.

Los resultados expuestos anteriormente también se ven reflejados en la **Figura 2**. En los gráficos presentados puede observarse que la degradación del paracetamol es más eficiente a altas temperaturas, y en presencia de radiación.

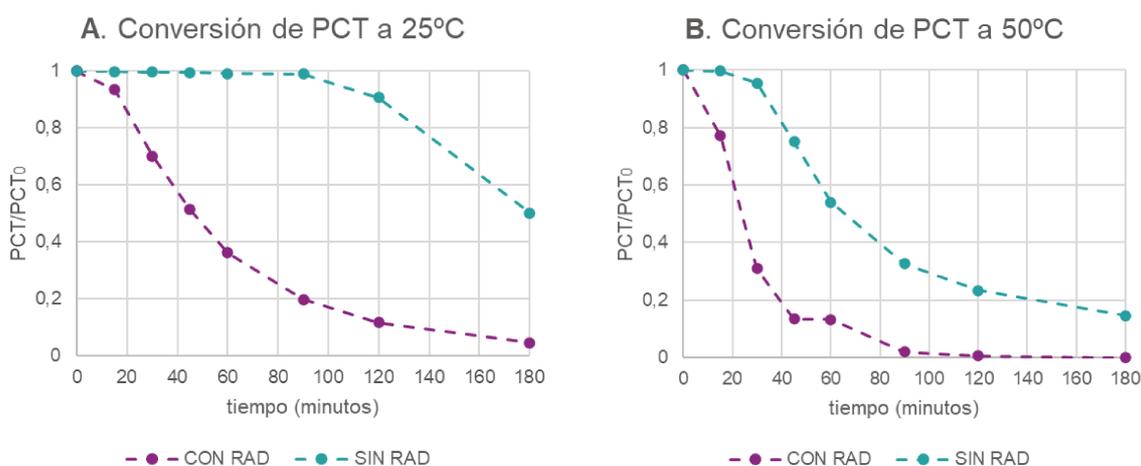


Figura 2. Variación de la concentración de PCT (expresada como PCT/PCT₀) durante los procesos Fenton y foto-Fenton.

CONCLUSIONES

Mediante la aplicación de un diseño experimental fue posible identificar las variables con mayor influencia en la degradación del contaminante paracetamol a través del proceso Fenton y foto-Fenton.

La presencia de radiación, la temperatura y la concentración de peróxido de hidrógeno en el sistema demostraron ser factores cuya variación afecta significativamente la respuesta estudiada, como así lo hacen también las interacciones entre RAD·T y RAD·HP. La selección de dichos factores se sustenta estadísticamente en los resultados obtenidos de los estadísticos F, y sus correspondientes p-valores.

Como consecuencia de las interacciones entre factores, el efecto de cada uno de ellos puede verse modificado de acuerdo al nivel de otro factor. Dicho fenómeno puede observarse en el efecto de la temperatura en sistemas sin radiación y HP=189 ppm. Cuando la temperatura se eleva, el porcentaje de degradación del paracetamol es considerablemente superior. Por otra parte, la concentración de HP también tiene gran influencia en presencia de radiación y altas temperaturas. Según Rahim Pouran et al. (2015), altas concentraciones de HP decrecen la eficiencia del proceso, debido a la autodescomposición de la molécula de HP en agua y oxígeno, y al efecto *scavenger* de los radicales hidroxilos, que atacan a las propias moléculas de HP.

En conclusión, los resultados obtenidos en el presente trabajo representan un primer acercamiento al estudio de la degradación Fenton y foto-Fenton del paracetamol en medio acuoso a pH natural. Se sugiere el desarrollo de investigaciones complementarias, que tengan como principal objetivo el análisis del comportamiento del proceso en diferentes condiciones operativas, como así también estudios de optimización del sistema.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Alalm, M. G., Tawfik, A., Ookawara, S.** 2014. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 46-51.
- Montgomery, D. C.** 2013. *Design and analysis of experiments*. 8va ed. Editorial Wiley. Tempe.
- Rahim Pouran, S., Abdul Aziz, A.R., Wan Daud, W.M.A.** 2015. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 53–69.
- Santos, L. H. M. L. M., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M. C. B. S. M.** 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous materials*, 175, 45-95.
- Stamatis, N., Konstantinou, I.** 2013. Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece. *Journal Of Environmental Science And Health*, 48(9), 800-813.