



# TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TIANGUISTENCO DIVISIÓN DE INGENIERÍA AMBIENTAL

## OPCIÓN IX TESIS

## OXIDACIÓN DE NAPROXENO APLICANDO MÉTODOS QUÍMICOS Y FOTOQUÍMICOS

## Que para obtener el Título de INGENIERO AMBIENTAL

**PRESENTA** 

MARÍA BETEL LÓPEZ GRANADOS

DIRECTORA:
DRA. BETHSABET JARAMILLO SIERRA

#### **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por guiar mi vida hacia un buen camino, darme fuerzas para enfrentar mis problemas y adversidades, el siempre está conmigo. A mis padres les agradezco infinitamente el hacer de mi una buena persona, con valores, ética y moral, el apoyarme en la vida, preocuparse por mi, gracias a ellos hoy estoy aquí.

Agradezco a mi Asesora, la Dra. Bethsabet Jaramillo Sierra por brindarme la confianza y el apoyo para la realización de este proyecto, para mí ella a sido y es una gran inspiración, por ser una gran mujer, buen ser humano y una profesionista exitosa.

Agradezco a una persona que a lo largo de 12 años ha llenado mi vida de ilusiones, entusiasmo y sueños, esa persona para mí es un gran ejemplo, J. Drew B. con su música a llenado mi vida de gran felicidad he inspiración en cada situación.

Al COMECyT por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto de investigación a través del Fondo para la investigación Científica y Desarrollo Tecnológico del Estado de México, Financiamiento para Mujeres Científicas FICDTEM-2021-062.

#### **RESUMEN**

En este trabajo se abordó la problemática de los contaminantes emergentes presentes en agua, específicamente los fármacos, considerando como analito el Naproxeno, el cual es un analgésico de alto uso general para tratar dolores de diversa índole, fiebre y es descargado a los efluentes afectando a la fauna que habita en él, y a los ecosistemas con los que se relaciona. Se ha demostrado que estos contaminantes son persistentes después del tratamiento convencional de aguas residuales, por esta razón es de importancia la implementación de tecnologías alternativas para su degradación y/o eliminación. Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs), por sus siglas en ingles), son una alternativa para la degradación del Naproxeno, los cuales fueron evaluados en este proyecto de investigación, analizando (a) cuantitativamente: el porcentaje de degradación con relación al tiempo de tratamiento, los agentes oxidantes utilizados, la radiación suministrada y la medición del pH; (b) análisis cualitativo: observando la variación de la coloración de las muestras antes, durante y después del tratamiento. Se obtuvo una eficiencia de hasta 98.11% cuando fue utilizado O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 mL en un tiempo de tratamiento de 40 minutos, se observó en la mayoría de los métodos analizados una disminución del pH atribuido a la formación de subproductos de la oxidación, esto fue comprobado cualitativamente.

Palabras clave: Agua, contaminantes, fármacos, Naproxeno, AOPs, eficiencia, degradación.

#### **Abstract**

In this work, the problem of emerging contaminants presents in water, specifically drugs, was addressed, considering Naproxen as an analyte, which is an analgesic of high general use to treat pain of various kinds, fever and is discharged into the effluents affecting the fauna that inhabits it, and the ecosystems with which it is related. It has been shown that these contaminants are persistent after conventional wastewater treatment, for this reason the implementation of alternative technologies for their degradation and/or elimination is important. Advanced Oxidation Processes (*AOPs*) are an alternative for the degradation of Naproxen, which were evaluated in this research project, analyzing (a) quantitatively: the percentage of degradation in relation to treatment time, the oxidizing agents used, the radiation supplied and the pH measurement; (b) qualitative analysis: observing the variation of the coloration of the samples before, during and after the treatment. An efficiency of up to 98% was obtained when O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 mL was used in a treatment time of 40 minutes. In most of the methods analyzed, a decrease in pH was observed, attributed to the formation of oxidation byproducts, this was verified qualitatively.

**Key words:** problematic, water, contaminants, drugs, Naproxen, AOPs, efficiency, degradation, alternative.

## ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
INTRODUCCIÓN	9
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
JUSTIFICACIÓN	13
OBJETIVOS: GENERAL Y ESPECÍFICOS	
OBJETIVO GENERAL	
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
HIPÓTESIS	
CAPITULO I	21
1.FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIG	<i>ACIÓN</i>
•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	21
1.1 Agua	
1.1.1. Características químicas	
1.1.3 Características biológicas	
1.1.4 Importancia del agua	
1.2 Contaminación del agua	
1.2.1 Contaminantes del agua	24
1.2.2 Contaminantes emergentes	25
1.2.3 Clasificación de los contaminantes emergentes	25
1.2.3 Industria Farmacéutica	
1.2.4 Tipos de Fármacos según su función	29
1.3 Naproxeno	31
1.3.1 Usos	31
1.3.2 Características fisicoquímicas	
1.5.2 Curacteristicus fisicoquimicus	
1.3.2 Efectos adversos	31
	31 32
1.3.2 Efectos adversos	31 32 33

1.4.3 Ventajas y desventajas	37
1.4.4 Combinación de AOPs	
1.5 Tipos de reactores	39
CAPÍTŪLO II	
2	GÍA
••••••	45
2.2 Acondicionamiento del reactor	47
2.3 Tratamiento de naproxeno por diversos <i>AOPs</i>	47
2.4 Preparación de la muestra sintética	49
2.5 Tratamiento de la muestra	49
2.5.1 Reactor de tratamiento	50
2.5.2 Lámpara que emite en el UV	51
2.5.3 Generador de ozono	51
2.6 Estudio Cuantitativo	52
2.6.1 Determinación de la máxima absorbancia	52
2.6.2 Curva de calibración	53
2.6.3 Determinación de la eficiencia de degradación	54
2.7 Medición del pH y variación de la concentración del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en función	ı del
tiempo de tratamiento	57
2.8 Estudio Cualitativo	58
CAPITULO III	60
3.1 Descripción general de los resultados	60
Referencias	81

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Operacionalización de variables	17
Tabla 2. Características fisicoquímicas del Naproxeno	31
Tabla 3. Descripción de diversos AOPs	35
Tabla 4. Ventajas y desventajas de los AOPs	38
Tabla 5. Trabajos representativos de la degradación de fármacos	41
Tabla 6. AOPs utilizados en el desarrollo experimental	48
Tabla 7. Regresión de mínimos cuadrados	53
Tabla 8. Experimentos realizados	56
Tabla 9. Cambio de color	74

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama global4	<b>46</b>
Figura 2. Dispositivo experimental5	<b>50</b>
Figura 3. Reactor5	51
Figura 4. Lámpara UV	51
Figura 5. Generador de O <sub>3</sub>	52
Figura 6. Espectrofotómetro	52
Figura 7. Longitud de onda Naproxeno5	53
Figura 8. Curva de calibración	54
Figura 9. Experimento UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4ml	<b>58</b>
Figura 10. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de	de
8.7x10-4 mol/L por O <sub>3</sub> , UV y O <sub>3</sub> /UV	<b>51</b>
Figura 11. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración d	de
8.7x10-4 mol/L por UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1ml, 2ml y 4ml)	<b>53</b>
Figura 12. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración d	de
8.7x10-4 mol/L por O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1ml, 2ml y 4ml)	<b>5</b> 5
Figura 13. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de	de
8.7x10-4 mol/L por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1ml, 2ml y 4ml)	<b>57</b>
Figura 14. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de	de
8.7x10-4 mol/L por O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1ml, 2ml y 4ml)	<b>59</b>
Figura 15. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de	de
8.7x10-4 mol/L por 0.5g TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1ml, 2ml y 4ml)	<b>59</b>
Figura 16. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de	de
8.7x10-4 mol/L por .25g TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1ml, 2ml y 4ml)	71
Figura 17. Agentes oxidantes, catalíticos y fuentes de energía	72
Figura 19. Variación pH	<b>76</b>

## INTRODUCCIÓN

En este trabajo se aborda la problemática de la presencia del Naproxeno en agua, derivado de fuentes domésticas e industriales, provocando efectos adversos en la salud de los seres vivos.

En la degradación de Naproxeno existen varios métodos convencionales como posible solución, entre los cuales se destacan las plantas de tratamiento biológico, humedales, procesos por adsorción de carbón activado o por tratamientos químicos convencionales, no obstante, no son tan efectivos para alcanzar el nivel de potabilidad necesario, debido al tiempo y la estabilidad química de los contaminantes, por lo que se considera como una alternativa efectiva de degradación la utilización de los Procesos de Oxidación Avanzada, debido a diversas ventajas que presentan en comparación con otros procesos, como por ejemplo: la facilidad de su aplicación, el tiempo requerido, no generan lodos y puede alcanzar la mineralización del contaminante.

En el trabajo aquí descrito se llevó a cabo la oxidación de Naproxeno utilizando diversos Procesos de Oxidación Avanzada, con el objetivo de determinar el efecto de diversas variables que intervienen en el proceso experimental como, por ejemplo: el tiempo de tratamiento, concentración inicial de los agentes oxidantes, el efecto sinérgico de estos, el cambio de pH y de la coloración de las muestras antes, durante y después del tratamiento. El trabajo está organizado en tres capítulos, en el primero se abordan los fundamentos teóricos relativos a la contaminación del agua, así como el contaminante de estudio, realzando sus efectos tóxicos y adversos en los receptores de la contaminación. Se desarrolla un estudio del estado del arte de diversos trabajos

publicados en los últimos años. En el segundo capítulo, se describen los métodos y metodologías para la realización de la degradación del Naproxeno, se describen los agentes oxidantes utilizados, el reactor de tratamiento y los instrumentos utilizados para la medición de la concentración. En el tercer capítulo se abordan los resultados obtenidos para cada Proceso de Oxidación utilizado con relación a la eficiencia de degradación del Naproxeno, destacando la influencia de diversos parámetros antes mencionados, así mismo se presenta el estudio cualitativo. Por último, se presentan las conclusiones, las referencias y anexos.

#### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años ha tomado gran relevancia la protección, conservación y recuperación de los recursos naturales, destacando el agua por el uso inadecuado que se le da, provocando escasez, ya que es usada para diversos procesos industriales, de campo, ganadería, consumo humano y personal, lo que lleva a la necesidad de su cuidado y adecuado uso e implementación de tratamientos para una mejor calidad de este recurso.

El agua residual es cualquier tipo de agua contaminada con materiales derivados de residuos municipales o de procesos industriales, los contaminantes emergentes han orientado los estudios en temas analíticos y de mitigación. Algunos efluentes del sistema de tratamiento de aguas residuales empezaron a mostrar concentraciones considerables de contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes son contaminantes que no solían ser muy conocidos, pero cuya presencia en el medio ambiente no es nueva, más recientemente se comenzó a suscitar preocupación por las posibles consecuencias que puedan llegar a causar. Algunos de estos contaminantes que se han encontrado presentes en el agua son fármacos, hormonas, compuestos perfluorados, drogas de abuso, y productos de cuidado e higiene personal.

Los productos farmacéuticos son compuestos complejos ampliamente utilizados en todo el planeta para la cura de afecciones y enfermedades del ser humano. Los fármacos han sido encontrados en aguas superficiales y subterráneas e incluso en el agua potable. Dentro de la gran variedad de fármacos que han sido detectados en

ambientes naturales, se incluyen analgésicos, antibióticos, beta bloqueadores, inhibidores selectivos de la recapacitación de serotonina, entre otros.

El Naproxeno es un analgésico de alto uso general, que es empleado en tratamiento del dolor leve o moderado como lo es fiebre, inflamación y rigidez.

En el agua presenta efectos significativos al ser nuevamente consumido, alterando al sistema endocrino y bloqueando o perturbando las funciones hormonales, afectan a la salud de los seres humanos y de especies animales aun cuando se encuentran en muy bajas concentraciones, es considerado como un compuesto persistente en el ambiente, debido a su constante descarga, este tipo de contaminante tiende a generar efectos negativos a la salud tales como: náuseas, mareos, dolores prolongados y de dolencia considerable de cabeza, artrosis, entre otros, puesto que la generación de subproductos no deseados son los principales generadores de estos malestares, es por ello que su degradación de los medios acuáticos es de suma importancia.

## **JUSTIFICACIÓN**

La presencia de fármacos en cuerpos de agua y sus efectos toxicológicos se han convertido en un tema de interés a nivel mundial. Después de su ingestión y absorción en el organismo, los fármacos son metabolizados y excretados, lo que lleva a una descarga de subproductos más complejos en las redes de drenajes, mantos de agua y finalmente en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Estas plantas se encargan del tratamiento y potabilización de aguas residuales quitando material voluminoso, toxinas, microorganismos patógenos y componentes nocivos del agua como contaminantes emergentes (entre ellos fármacos). Los fármacos pretenden ser eliminados mediante tratamientos físicos, plantas de tratamiento biológico, por tratamientos químicos convencionales y por adsorción de carbón activado u otros adsorbentes.

En el tratamiento físico, donde para eliminar contaminantes emergentes, existen métodos tradicionales, como coagulación y floculación para hacer que las partículas coloidales sean inestables y luego sedimentables, tiene como ventaja que no produce aspectos tóxicos y tienen fuerte capacidad de degradación, sin embargo, tienen como desventaja el no poder eliminar los compuestos que destruyen al sistema endocrino.

En el tratamiento biológico donde, los compuestos orgánicos se pueden convertir en biomasa, que luego se puede separar de la fase acuosa por sedimentación, son especialmente adecuadas para una gran superficie donde los contaminantes no fluyen relativamente, se debe considerar el proceso de recuperación a largo plazo, pero tienen como desventaja que el proceso resulta relativamente lento, está limitado por

concentraciones tóxicas de contaminantes y los contaminantes acumulados pueden ser liberados nuevamente al ambiente.

Otros métodos con más efectividad de degradación para este tipo de contaminantes son los Procesos de Oxidación Avanzada. Se basan en procesos químicos y fotoquímicos que pueden producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, estas nuevas tecnologías tienen grandes ventajas sobre los métodos tradicionales. Algunos de ellos no solo cambian el estado de fase de los contaminantes, sino que también sufren transformaciones químicas. Generalmente consiguen la destrucción completa del contaminante, son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento y en los mejores casos, consumen menos energía que otros métodos y son amigables con la salud y el ambiente.

Estos procesos se utilizan en forma individual o combinando sus efectos para mejora de resultados alcanzando una mayor degradación del contaminante, algunos de estos pueden ser: la técnica de O<sub>3</sub> en medio alcalino, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/ O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y UV/TiO<sub>2</sub>.

La ozonización es una técnica de oxidación química que tiene gran variedad de aplicaciones, como lo es desinfección, oxidación de microcontaminantes orgánicos recalcitrantes (fármacos, pesticidas, contaminantes fenólicos, entre algunos otros), etc.

Para UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la radiación UV puede funcionar como un desinfectante inactivando microorganismos y ayudar en la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de esta manera transformándolo en especies de radicales altamente reactivas.

Cuando se emplea una combinación O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se dice que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, al usar una gran dosis en el uso de las mezclas oxidantes, es difícil prevenir el rendimiento. Este proceso de combinación es la más usada, a pesar de ser costosa es un método rápido y eficiente.

Otro método es el UV/O<sub>3</sub> el cual se trata de una combinación de UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que cuenta con la ventaja de que el O<sub>3</sub> posee una absorbancia mayor que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y puede usarse para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV. El método puede aprovechar la fotólisis del O<sub>3</sub>, que produce una cantidad adicional de radicales hidroxilos (OH) y otros oxidantes.

Debido a que el naproxeno es un fármaco de difícil degradación, y los Procesos de Oxidación Avanzada mejoran la efectividad, y la eficiencia de degradación de los contaminantes. Se utilizarán los procesos de oxidación avanzada para eliminar compuestos fármacos, ya que utilizan principalmente radicales hidroxilos y estos son eficaces en la degradación de compuestos orgánicos.

## OBJETIVOS: GENERAL Y ESPECÍFICOS

#### **OBJETIVO GENERAL**

 Analizar cualitativa y cuantitativamente el efecto sinérgico de diversos agentes oxidantes y fuentes de radiación artificial (AOPs) en la degradación de Naproxeno en solución acuosa.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Acondicionar un reactor de tratamiento óptimo para el desarrollo experimental.
- Efectuar experimentos preliminares para establecer los parámetros de estudio.
- Evaluar el efecto de diversos agentes oxidantes (ozono, peróxido de hidrógeno y óxidos de titanio), así como radiación ultravioleta en la degradación de Naproxeno en solución acuosa.
- Evaluar el cambio de coloración en las muestras, antes, durante y después del tratamiento.
- Determinar la variación de pH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con relación al tiempo.
- Establecer los parámetros óptimos para la degradación de Naproxeno.

## HIPÓTESIS

Para la degradación de Naproxeno en solución acuosa se utilizarán diversos *AOPs*, estos procesos implican la formación de radicales hidroxilos (OH), estos tienen un potencial de oxidación más grande que otros oxidantes tradicionales.

Estos radicales hidroxilos son muy capaces de oxidar compuestos orgánicos, algunos de estos *AOPs* son el ozono (O<sub>3</sub>), radiación ultravioleta (UV) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Estos procesos pueden ser utilizados de forma individual y en conjunto para mejorar resultados y alcanzar una mayor degradación del contaminante, ya que al combinarlos producen una mayor cantidad de OH.

Con estos métodos se pretende lograr la degradación de Naproxeno en solución acuosa, buscando los parámetros y variables óptimos para lograr esto.

En la Tabla 1 se hace referencia a la operacionalización de las variables con una mayor relevancia en la degradación de Naproxeno.

**Tabla 1**. Operacionalización de variables

TIPO DE VARIABLE	DEFINIR	CONCEPTO	UNIDAD DE MEDIDA	REFERENCIA
Dependiente	Naproxeno	Medicamento que se utiliza para tratar el dolor leve e intermedio de varias afecciones	g/l	(Chacón, Asmat y Espejo, 2019)

		impidiendo que el cuerpo		
		elabore sustancias que		
		causan inflamación.		
		La radiación ultravioleta		
		(UV) se clasifica en base		
		a su longitud de onda; el		
		tipo UV-A (315 nm - 400		
	Radiación	nm), la UV-B (280 nm -		(Cornoio v
	Ultravioleta	315 nm) y por último UV-	nm	(Cornejo y
	(UV)	C (100 nm - 280 nm); esta		Lucio, 2017).
		última es absorbida en su		
		totalidad por la capa de		
		ozono y no afecta la		
		superficie terrestre.		
Independiente		El ozono es un oxidante		
		fuerte que se descompone		
		en agua para formar		
		radicales hidroxilos que		
		son agentes oxidantes		
		más fuertes que el ozono		(Klavarioti, <i>et</i>
	Ozono (O <sub>3</sub> )	en sí mismo, induciendo	Mg	al 2009).
		así la oxidación indirecta		,
		o también puede atacar		
		selectivamente ciertos		
		moléculas orgánicas a		

		tmorrée de sur massassississ		
		través de un mecanismo		
		electrofílico (oxidación		
		directa), Se produce de		
		manera natural en las		
		altas capas de la		
		atmósfera mediante la		
		acción de rayos		
		ultravioletas (procedentes		
		del sol) sobre el oxígeno		
		atmosférico, formando la		
		llamada ozonósfera o		
		capa de ozono.		
		El peróxido de hidrógeno		
		(conocido también como		
		agua oxigenada) es un		
	D / '1 1	líquido incoloro a		
	Peróxido de	temperatura ambiente con	_	(ATSDR, 2016)
	Hidrogeno	sabor amargo. Pequeñas	ml	
	$(H_2O_2)$	cantidades de peróxido de		
		hidrógeno gaseoso		
		ocurren naturalmente en		
		el aire.		
		Es una magnitud referida		
		a la noción de calor		
Intermitente	Temperatura	medible mediante un	°C	(Inzunza, 2012)
		termómetro en grados.		

# Capitulo I.

## Fundamentación

teórica de la

investigación

#### CAPITULO I

## 1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA INVESTIGACIÓN

## 1.1Agua

El agua es un líquido indispensable para el desarrollo óptimo y supervivencia de los seres vivos, es considerada el recurso natural más apreciado en el planeta, esencial para la mayoría de las funciones vitales (Rubio, 2007).

, cubre un porcentaje importante (71 %) de la superficie del planeta Tierra. Además, es una sustancia bastante común en el Sistema Solar y el universo, aunque en forma de vapor (su forma gaseosa) o de hielo (su forma sólida).

En nuestro planeta, el agua se encuentra contenida principalmente en los mares y océanos (96,5 %), en los glaciares y casquetes polares (1,74 %) y en depósitos acuíferos y permafrost (1,72 %). El resto del agua del planeta (0,04 %) queda repartido entre lagos, humedad de los suelos, vapor atmosférico, embalses, ríos y en el cuerpo mismo de los seres vivos (Bravo, 2017).

## 1.1.1. Características químicas

El agua como compuesto químico con fórmula química H<sub>2</sub>O, está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, Reacciona con los óxidos ácidos, reacciona con los óxidos básicos, reacciona con los metales, reacciona con los no metales, se une en las sales formando hidratos. Los anhídridos u óxidos ácidos reaccionan con el agua y forman ácidos oxácidos. Los óxidos de los metales u óxidos básicos reaccionan con el agua para formar hidróxidos. Muchos óxidos no se

disuelven en el agua, pero los óxidos de los metales activos se combinan con gran facilidad, algunos metales descomponen el agua en frío y otros lo hacían a temperatura elevada (Galvín, 2008)

#### 1.1.2 Características físicas

Carvajal y González (2012), mencionan que estas propiedades se clasifican en sabores, olores, colores y la turbidez del agua. El sabor y olor se debe a la presencia de sustancias químicas volátiles y a la materia orgánica en descomposición, el color del agua se debe a la presencia de minerales como hierro y manganeso, materia orgánica y residuos coloridos de las industrias. La turbidez puede contener agentes patógenos adheridos a las partículas en suspensión. Las mediciones de estos mismos se hacen en base de una dilución necesaria para reducirlos a un nivel poco detectable por el ojo humano, Punto de congelación: 0°C, punto de ebullición: 100°C, presión critica: 217,5 atm. temperatura critica: 374°C.

## 1.1.3 Características biológicas

El agua posee una gran variedad de elementos biológicos, empezando desde los microorganismos hasta los peces. El origen de los microorganismos se constituye por su hábitat natural, pero también pueden provenir de contaminación por vertidos cloacales y/o industriales, como también por arrastre de los existentes en el suelo por acción de la lluvia. La calidad y cantidad de microorganismos va acompañando de las características físicas y químicas del agua, ya que cuando el agua tiene temperaturas templadas y materia orgánica

disponible, la población crece y se diversifica (Carvajal y González, 2012).

#### 1.1.4 Importancia del agua

El agua es un elemento del planeta tierra, que integra todos los ecosistemas, esencial para el sostenimiento y la reproducción de la vida en la Tierra ya que forma parte indispensable del desarrollo de los procesos biológicos que la hacen posible. El recurso hídrico resulta por lo tanto crucial para la humanidad y para el resto de los seres y organismos vivos. La contaminación del agua y su escasez amenazan la salud humana y la vida de los hábitats del planeta.

Actualmente el hombre está dando frente al desabasto y la contaminación de este recurso, buscando soluciones para las problemáticas con que se enfrenta. En las propuestas de los políticos están como temas primordiales la búsqueda de la seguridad hídrica: una gestión adecuada de este recurso y la protección de su calidad.

## 1.2 Contaminación del agua

Guadarrama *et al.*, (2016) mencionan que la contaminación del agua es un problema globalizado, ya que no solo se da en los países industrializados o los menos industrializados, sino, que afecta a todos y cada uno de los sectores de cada población. La contaminación del agua es cualquier cambio químico, físico o biológico en la calidad del agua que tiene un efecto dañino en cualquier cosa viva que consuma esa agua.

La contaminación hídrica se entiende como la acción de introducir algún material en el agua alterando su calidad y su composición química. Según la Organización Mundial de la Salud el agua está contaminada "cuando su composición se haya modificado de modo que no reúna las condiciones necesarias para el uso, al que se le hubiera destinado en su estado natural" Guadarrama *et al.*, (2016).

#### 1.2.1 Contaminantes del agua

Guadarrama *et al.*, (2016) mencionan que la contaminación del agua representa un problema existencial en el mundo, ya que se trata de una de las principales fuentes de vida del planeta. Entre las múltiples consecuencias derivadas de la contaminación que el hombre propone al agua de lagos, ríos y mares, podemos destacar:

## > Los agentes patógenos

Algunas bacterias, virus y parásitos, provenientes de desechos orgánicos, entran en contacto con el agua.

## > Los desechos que requieren oxígeno

Algunos desperdicios pueden ser descompuestos por bacterias que usan oxígeno para biodegradarlos. Cuando existen grandes poblaciones de estas bacterias pueden llegar a agotar el oxígeno del agua, matando toda la vida acuática.

## > Las sustancias químicas inorgánicas

Ácidos y los compuestos de metales tóxicos envenenan el agua.

## > Las sustancias químicas orgánicas

Petróleo, el plástico, los plaguicidas y los detergentes amenazan la vida en el agua.

## > Los nutrientes vegetales

Pueden ocasionar el crecimiento excesivo de plantas acuáticas. Estas mueren y se descomponen agotando el oxígeno del agua y provocando la muerte de varias especies marinas.

### > El aumento de la temperatura

Disminuye la cantidad de oxígeno en el agua, vulnerando la supervivencia de los organismos acuáticos.

### 1.2.2 Contaminantes emergentes

Como contaminante emergente se entiende todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de esta (IMTA, 2018).

## 1.2.3 Clasificación de los contaminantes emergentes

Dentro de los contaminantes emergentes se encuentran gran variedad de productos de diverso origen y naturaleza química, derivados tanto del uso personal como de diversas industrias, los cuales se exponen a continuación.

#### > Surfactantes

Son aquellos que, en solución acuosa, se disocian en un anión y un catión metálico o amonio. En esta categoría entran más del 60% de

la producción de surfactantes: jabones, detergentes en polvo y líquido (Salager y Fernández 2004).

#### Pesticidas

Carvajal y González (2012), mencionan que son productos orgánicos de carácter antropogénico, los cuales representan un elevado peligro para la salud de las personas, la flora y fauna, y el medio ambiente. Aunque los pesticidas se regularon hace mucho tiempo, el problema radica en sus productos de degradación, prácticamente ignorados hasta la actualidad, pero que pueden resultar más tóxicos incluso que los productos de partida.

Estos compuestos se emplean para el control de plagas tanto en agricultura como en industria, clasificándose en: herbicidas (hierbas), insecticidas (insectos), fungicidas (hongos y mohos), rodenticidas (roedores), molusquicidas (moluscos).

## Cuidado personal

Céspedes (2019) nos dice que los productos de cuidado personal que hacen parte de los contaminantes emergentes son: hidratantes de piel, perfumes, esmaltes de uñas, jabones, cremas, toallas húmedas, champús, acondicionadores, bloqueadores, lubricantes, tintes para el cabello, desodorantes, entre otros.

El director del Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA) de la UCR afirma que el uso desmedido de productos de cuidado personal puede traer consecuencias negativas para los

ecosistemas. "Por el tipo de aplicación de estos artículos, casi siempre se lavan luego de usarse y los residuos que se van por la cañería terminan (casi siempre) en alguna planta de tratamiento de aguas. Cuando esa agua es tratada, puede haber una eliminación parcial de los compuestos que contiene, pero también puede que no", aseveró.

El microbiólogo explica que cuando estos compuestos no se eliminan toman dos rutas: hacia cuerpos acuíferos como ríos y mares o quedan absorbidos en los lodos de depuradora que se utilizan como sistema de tratamiento de aguas, los cuales en ocasiones se usan luego como abono orgánico en la agricultura. Es decir, de una manera u otra, estos residuos siempre vuelven al ambiente y pueden llegar a tener efectos adversos. Los productos que más contaminan el ambiente son los bloqueadores solares. Estos contienen sustancias que se han asociado con efectos nocivos en los ecosistemas marinos, especialmente con el blanqueamiento y muerte de los corales. Para el caso de las personas, señala que los más peligrosos son los tintes de pelo o tratamientos de alisado, ya que "tienen sustancias muy abrasivas que pueden llegar a producir problemas cancerígenos".

#### > Productos Farmacéuticos

El concepto de fármaco o medicamento es un término que se debe emplear exclusivamente para denotar el principio activo, no el producto farmacéutico. Como "principio activo" generalmente se emplea, sobre todo al referirse a operaciones de formulación y fabricación. Se recomienda que el término "fármaco" se use para

referirse a aquellas situaciones en las cuales el principio activo se encuentra en contacto con sistemas biológicos.

También se puede designar a un medicamento como un producto farmacéutico empleado para la prevención, diagnóstico o tratamiento de una enfermedad (Jaimes y Vera, 2020).

Los fármacos son los contaminantes emergentes que más interés han suscitado y han sido objeto de estudios más exhaustivos, debido a sus propiedades fisicoquímicas y a las características de los suelos, estas sustancias pueden alcanzar aguas subterráneas, contaminando los acuíferos o permanecer retenidas en los suelos. El control de los productos farmacéuticos es muy complejo; su origen no radica en las industrias dedicadas a su producción, que se encuentran perfectamente reguladas y controladas, si no, en el uso por parte de las personas, que vierten constantemente fármacos y restos de estos, haciendo que sea algo casi imposible de controlar (Jaimes y Vera, 2020).

#### 1.2.4 Industria Farmacéutica

Jaimes y Vera (2020) explican que la industria farmacéutica es uno de los grandes sectores económicos encargados de desarrollar y vender miles de toneladas de químicos farmacéuticos que en la actualidad son bienes de consumo esenciales no solo para la humanidad sino también para los animales.

Es un sector avanzado ya que para la creación de sus productos invierten sumas significativas de dinero en investigación con el objetivo de desarrollar curas contra enfermedades. Resulta oportuno resaltar que como toda industria para el desarrollo de sus fármacos y medicamentos existen procesos los cuales tienen unas entradas y unas salidas. Para el caso de esta industria las entradas son la materia prima para la elaboración de los fármacos y las salidas son los productos y subproductos del proceso de transformación sumado a los desechos de la producción.

## 1.2.5 Tipos de Fármacos según su función

Klavarioti et. al (2009) menciona que los fármacos son sustancias utilizadas con fines terapéuticos, diagnósticos o preventivos, son clasificados en

#### > Antiácidos

Su función es combatir las secreciones gástricas y la acidez. El más conocido es el Omeprazol.

## > Antialérgicos

Estos medicamentos tratan de aliviar los efectos negativos de las alergias. Los más utilizados son los antihistamínicos.

#### > Antidiarreicos

Su propósito es aliviar y frenar los efectos de molestias estomacales.

## Antiinfecciosos y antiviral

Este tipo de medicamentos se recetan para hacer frente a las infecciones. Pueden ser:

- Antibióticos (contra bacterias)
- Antifúngicos (contra hongos)
- Antivirales (contra virus)
- Antiparasitarios (contra parásitos).

## > Antidepresivos

Son un grupo de fármacos pertenecientes al grupo de los psicotrópicos, y se utilizan para tratar trastornos depresivos, trastornos de ansiedad, desórdenes de la alimentación y alteraciones en el control de los impulsos.

#### Laxantes

Su uso debe ser moderado. Se utilizan para favorecer el tránsito intestinal y combatir el estreñimiento de larga duración.

#### Mucolíticos

Se recomiendan para acabar con la mucosidad que dificulta la respiración correcta. Sus efectos secundarios son escasos.

#### > Antiinflamatorios

Los antiinflamatorios son medicamentos que combaten las inflamaciones. Hay dos tipos principales: los esteroideos y los no esteroideos.

Los antiinflamatorios esteroideos derivan del cortisol y cortisona.
 Entre los antiinflamatorios de efecto corto se encuentran

prednisona, prednisolona, metilprednisolona; los de efecto intermedio; y los de efecto prolongado, como betametasona o dexametasona, entre otros.

Los antiinflamatorios no esteroideos incluyen a la más famosa,
 la aspirina, ibuprofeno y Naproxeno.

## 1.3 Naproxeno

El Naproxeno es un analgésico de alto uso general, que es empleado en tratamiento del dolor leve o medio como lo es la fiebre, la inflamación y dolores musculares. Se administra por vía oral, normalmente se toma cada 12 horas una dosis de 250 y 500 mg en adultos y dependiendo que tan fuerte sea el dolor (Chacón *et al.*, 2019).

#### 1.3.1 Usos

Fármaco eficaz en muchas enfermedades reumáticas, artrosis, episodios agudos de gota y espondilitis anquilosante, también es eficaz para tratar el dolor y los síntomas asociados de la dismenorrea primaria o secundaria y disminuye la pérdida excesiva de sangre en pacientes con menorragia. El perfil de efectos adversos del naproxeno está bien establecido, particularmente en comparación con el de muchos Antiinflamatorios no esteroideos (AINE) más nuevos (Cortez, 2018).

## 1.3.2 Características fisicoquímicas

A continuación, en la Tabla 2, se presentan algunas de las características fisicoquímicas del Naproxeno más importantes.

**Tabla 2.** Características fisicoquímicas del Naproxeno

Estructura Química	H <sub>3</sub> C <sub>0</sub> H <sub>3</sub> C <sub>02</sub> H
Masa molecular	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> 230,26 g/mol
Punto de fusión	153 °C
Solubilidad en agua	15.9 mg/L

#### 1.3.2 Efectos adversos

Fármacos diseñados para tener una ruta y una acción específica tanto en los seres humanos como en los animales, pero poseen también efectos secundarios indeseables. Una vez que llegan al medio ambiente pueden ser transportados y distribuidos en el agua, aire, suelo o sedimentos dependiendo de factores tales como las propiedades fisicoquímicas del producto y las características del medio receptor, pudiendo afectar a los animales con similares órganos, tejidos, células o biomoléculas. Los antiinflamatorios no esteroideos ejercen un efecto inhibidor (crecimiento, movilidad) sobre determinadas funciones en vertebrados (no mamíferos) e invertebrados (Peñate *et al.*, 2009).

Entre 2000 y 2003 se observó un inusual incremento en la tasa de mortalidad de ejemplares y sub adultos de una especie de buitres en Pakistán, disminuyendo drásticamente la población y situándolo en la

lista de animales en peligro de extinción. Los buitres habrían sido expuestos al diclofenaco al alimentarse de cadáveres de ganado previamente tratado con este AINE, ocasionándoles fallo renal agudo y muerte. Es el primer caso documentado de desastre ecológico debido a la "farmacontaminación" (Infac, 2016).

Diferentes estudios reportan la presencia en el medio ambiente de un gran número de productos farmacéuticos pertenecientes a diferentes clases terapéuticas. Los medicamentos pueden encontrarse en los efluentes de las plantas de tratamiento de los hospitales, las industrias productoras de ellos y, por ende, finalmente, en diferentes cuerpos de agua. Los estudios sobre la presencia de fármacos en el medio ambiente es un problema de indiscutible actualidad, la mayor parte de estas investigaciones provienen de los países desarrollados, pues ellos cuentan con los recursos necesarios para enfrentarlo (Jaimes y Vera, 2020).

## 1.4 Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs)

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, que involucran la generación y uso de especies poderosas transitorias, principalmente el radical hidroxilo (OH). Además, la generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores soportados, por lo que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono. Este radical posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura, hasta la mineralización completa de estos contaminantes. (Monge *et al.*, 2019).

#### 1.4.1 Características

Monge *et al.*, (2019) menciona que los *AOPs*, se caracterizan por aprovechar la alta reactividad del radical hidroxilo (OH) como agente oxidante, para oxidar la materia orgánica disuelta en el agua hasta su mineralización. En otras palabras, los *AOPs*, son procesos de oxidación de la materia orgánica a través de los radicales hidroxilos hasta convertirla en dióxido de carbono y agua o al menos en compuestos menos peligrosos.

## 1.4.2 Tipos de Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs)

Entre los diferentes tipos de Procesos Oxidación Avanzada podemos incluir a la ozonización (O<sub>3</sub>), radiación ultravioleta (UV), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y dióxidos de titanio (TiO<sub>2</sub>).

En la siguiente tabla se muestran los procesos de oxidación avanzada antes mencionados con una descripción general de cada uno.

Tabla 3. Descripción de diversos AOPs

OZONO (O <sub>3</sub> )	RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)	PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	DIÓXIDOS DE TITANIO (TIO <sub>2</sub> )
	OZONE OXYGEN WATER  Low Pressure 254nm		
Fórmula: O <sub>3</sub>	Ultravioleta A	<b>Fórmula:</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fórmula:
	(UVA, 315-399 nm,	Denominación	
Masa molar:	No absorbida por la	de la IUPAC:	TiO <sub>2</sub>
48 g/mol	capa de ozono),	hydrogen	Masa molar:
Denominació	Ultravioleta B	peroxide	79,866 g/mol
n de la	(UVB, 280-314 nm,	Masa molar:	Densidad:
IUPAC:	Mayormente	34,0147 g/mol	4,23 g/cm
Trioxygen	absorbida por la capa	_	Punto de
Densidad:			<b>fusión:</b> 1.843
$2,14 \text{ kg/m}^3$	′ 1	g/cm <sup>3</sup>	°C
Punto de	alguna cantidad		Punto de
ebullición:	llega a la superficie		ebullición:
112 °C	de la Tierra) y	150,2 °C	2972 °C
Punto de	Ultravioleta C	Punto de	<b>Piel:</b> Bajo
<b>fusión:</b> -192,2	(UVC, 100-279 nm	<b>fusión:</b> -0,43 °C	riesgo.
°C	Completamente	Piel: Corrosivo.	Cuestionado
C	absorbida por la capa	Agente aclarante	Cuestionado

Soluble en:	de ozono y la	y desinfectante.	Denominació
Agua, Ácido	atmósfera).	Causa ardor casi	n de la
sulfúrico,		inmediatamente.	IUPAC:
Cloruro de			Titanium
carbono			dioxide,
Riesgos			Titanium(IV)
principales:			oxide
Exposición			Apariencia:
mayor de 0,05			Sólido blanco.
PPM.			
El ozono es un		El peróxido de	El dióxido de
oxidante		hidrógeno es	titanio, TiO <sub>2</sub> ,
fuerte que se		inestable y se	es un
descompone	La luz UV es la	descompone	semiconducto
en agua para	única alternativa de	rápidamente a	r tipo n
formar	desinfección	oxígeno y agua	sensible a la
radicales	rentable que no tiene	con liberación de	luz que
hidroxilos que	la posibilidad de	calor. Aunque no	absorbe
son agentes	crear o liberar	es inflamable, es	radiación
oxidantes más	subproductos	un agente	electromagnét
fuertes que el	cancerígenos al	oxidante potente	ica en la
ozono en sí	medio ambiente.	que puede causar	región del
mismo,	medio amoiente.	combustión	UV, es
induciendo así		espontánea	anfótero y
la oxidación		cuando entra en	muy estable
indirecta o		contacto con	químicamente

también puede		materia	
atacar		orgánica.	Por las
selectivament			características
e ciertos			mencionadas
grupos			es el
funcionales de			fotocatalizado
moléculas			r más
orgánicas a			empleado y
través de un			actualmente
mecanismo			se
electrofílico			utiliza para
(oxidación			degradar
directa).			moléculas
			orgánicas
			durante la
			purificación
			del agua.
	Referen	icias	
(Klavarioti, <i>et</i>	((Monge et al.,	(ATSDR, 2016).	(Ochoa, et al.,
al 2009).	2019).	-,	2010).

# 1.4.3 Ventajas y desventajas

A continuación, en la Tabla 4, se mencionan algunas ventajas y desventajas de los *AOPs* que dan una visión más clara y un mejor panorama para saber que tan conveniente es utilizarlos (Monge *et al.*, 2019)

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los AOPs

Ventajas	Desventajas
No sólo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente hasta la mineralización completa (destrucción) del contaminante.	Elevado coste, especialmente en lo que respecta al ozono y la radiación ultravioleta.
Generalmente mejoran las características organolépticas (olor, sabor, color) de las aguas tratadas.	Los costos de inversión y operación pueden ser elevados.
Los reactivos utilizados como oxidantes son generalmente sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.	Necesitan, en algunos procesos, de tiempos de reacción elevados.
Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes, medicamentos y oxidantes residuales como el cloro.	Es necesario mano de obra especializada.
(Monge et a	al., 2019).

# 1.4.4 Combinación de AOPs

Con el paso del tiempo, el uso de los procesos de oxidación avanzada ha sido eficaz cuando se han realizado la combinación de ellos con el fin de obtener mejores resultados ya que al combinarlos se aprovecha aún más la alta reactividad del radical hidroxilo como agente oxidante, en estos *AOPs* se puede encontrar el ozono (O<sub>3</sub>), radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Sin embargo, la eficiencia de estos dependerá de los funcionamientos y condiciones del efluente.

#### 1.5 Tipos de reactores

Castro *et.*, *al*, (2020) explica que el lugar donde se llevan a cabo las transformaciones o reacciones químicas se denomina reactor químico y es frecuentemente el corazón del proceso. Algunos tipos frecuentes de estos reactores son:

#### > Reactor batch

Los reactores discontinuos se utilizan para operaciones a pequeña escala y para experimentos de nuevos procesos a escala de laboratorio, para fabricar productos costosos o difíciles, su estructura tiene un cierto grado de complejidad menor en comparación con otros tipos de reactores.

## > Reactor continuo de tanque agitado (CSTR)

Los reactores perfectamente agitados funcionan en un modo de flujo continuo y se utilizan cuando hay una demanda constante de productos, y se utilizan a gran escala. Estos reactores están diseñados para funcionar sin detener su funcionamiento durante un largo período de tiempo (Peña, *et al.*, 2008).

# > Reactores en flujo pistón (PER)

Un reactor de circulación es un dispositivo que utiliza un reactor de flujo pistón para aproximar el comportamiento de flujo de la mezcla completa. En algunos casos, es interesante dividir la corriente de salida del reactor de flujo pistón y devolver parte de ella a su entrada. Con esta disposición,

es posible que todo el reactor obtenga las características de un reactor completamente mixto.

Esta situación ocurre a menudo en el diseño de reactores catalíticos. Esta opción se puede utilizar para reacciones autocatalíticas, cuando es necesario mantener la temperatura isotérmica o aumentar cierta selectividad.

Es ampliamente utilizado en operaciones bioquímicas, ofrecen una ventaja en su versatilidad, puede realizar una secuencia de reacciones diferentes sin la necesidad de exponer su contenido al ambiente. Esto es particularmente útil cuando se están procesando compuestos tóxicos o altamente potentes (Giácoman, *et al.*, 2003).

#### > Reactor de recirculación

"El reactor con recirculación es un dispositivo que permite aproximarnos al comportamiento de flujo en mezcla completa, empleando un reactor de flujo en pistón." (Levenspiel, *et al.*, 2010).

Para el diseño de un reactor se debe tener en cuenta el tipo de reacción (única o múltiple), escala de producción, el costo del reactor, el funcionamiento y la vida útil del reactor, características de funcionamiento, la seguridad, estabilidad y flexibilidad, tener en cuenta que se puede convertir a otros procesos.

#### 1.6 Estado del arte

En la tabla 5 se describen algunos de los trabajos más representativos reportados en los últimos años, de la oxidación de fármacos utilizando diversos *AOPs*.

Tabla 5. Trabajos representativos de la degradación de fármacos

MÉTODO	CONTAMI- NANTE	PARÁMETROS	RESULTADOS	BIBLIOGRAFÍA
Procesos de Oxidación Avanzada	Ibuprofeno, diclofenaco	H2O2 (2,4 y 6 ml), lámpara UV-C de 40w, Óxidos de titanio (1, 3 y 5 mg), 50 ml de disolución de cada contaminante.	oxidación avanzada mediante	(Cortez <i>et al.</i> , 2020)

		Generador de	Se destaca la	
		ozono 400 MG/h	ozonización	
			catalítica para	
			remover	
			altísimos	
Procesos de			porcentajes de	
Oxidación	Lixiviados de		DQO, COT,	
Avanzada	rellenos		Color y	(Becerra, et al.,
basados en	sanitarios		compuestos	2021)
Ozono	Samtanos		absorbentes de	
OZOIIO			UV <sub>254</sub> y para	
			disminuir el	
			tiempo de	
			reacción de	
			tratamiento (25 a	
			180 minutos)	
Procesos de		Radiación	120 minutos de	
Oxidación		ultravioleta a 254	UV/O <sub>3</sub> para	
Avanzada	Contaminantes	nm por 10 hrs a	Diclofenaco	(Serpone <i>et al.</i> ,
impulsados	farmacéuticos	un pH de 6,0 y	obtuvo una	2017)
por UV/O <sub>3</sub>		0.067 mg de	degradación de	
por 0 v/O3		DQO.	(94%).	
Fotólisis UV,		Agua	La foto-	
VUV y su	Naproxeno	contaminada con	descomposición	(Gil et al., 2017)
combinación.	raproxeno	Naproxeno (1.5	completa del	
comomación.		g/L), UV (254	Naproxeno se	

	nm), VUV (172	alcanzó con 20	
	nm) y UV/VUV	min de UV a	
	(254/185 nm).	254nm. 10 min	
		de VUV a 172	
		nm y 8 min de	
		UV/VUV a	
		254/185 nm.	

# Capítulo II. Metodología

# CAPÍTULO II 2 METODOLOGÍA

En este capítulo se describe los métodos e instrumentos utilizados para el desarrollo experimental del presente proyecto de investigación, el cual está dividida en tres apartados: inicialmente se describe la metodología global utilizada, posteriormente, se describirán los instrumentos utilizados para el análisis del líquido residual y por último se describen los estudios cuantitativos y cualitativos efectuados.

#### 2.1 Descripción global

En la figura 1 se describe la metodología general utilizada en la degradación de Naproxeno aplicando diversos Procesos de Oxidación Avanzada (*AOPs*), analizando (a) cuantitativamente: el porcentaje de degradación con relación al tiempo de tratamiento, los agentes oxidantes utilizados, la radiación suministrada y la medición del pH; (b) análisis cualitativo: observando la variación de la coloración de las muestras antes, durante y después del tratamiento.

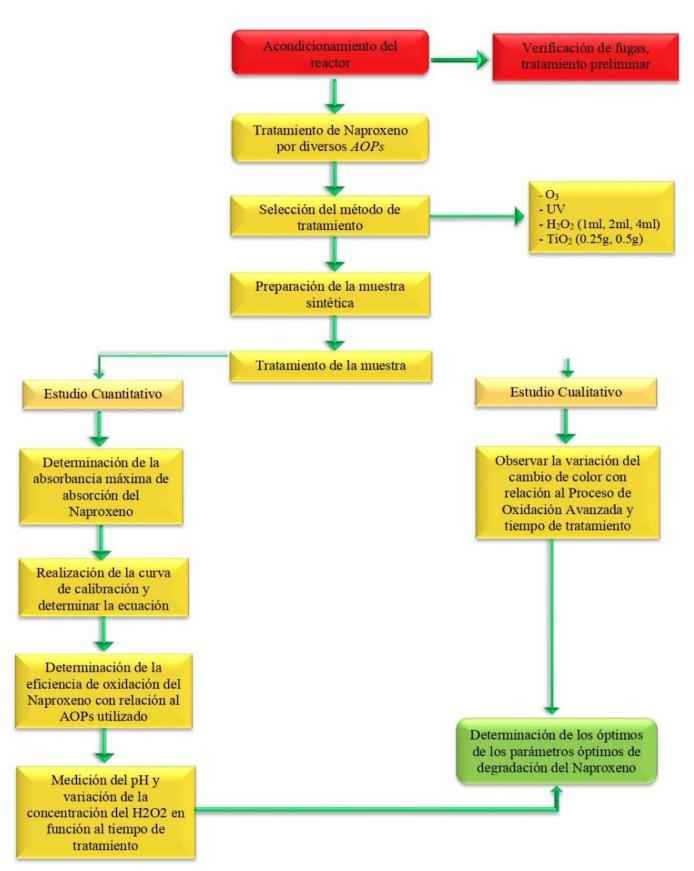


Figura 1. Diagrama global

#### 2.2 A condicionamiento del reactor

En esta etapa del proyecto de investigación se evaluaron diferentes reactores de tratamiento, buscando el óptimo para la experimentación con relación a los agentes químicos utilizados, seleccionando un reactor de recirculación. Para el acondicionamiento del reactor se ajustaron mangueras que conectaban al reactor con el depósito donde se encontraba la muestra sintética, verificando que no existieran fugas y que el agua recirculara sin ningún inconveniente, se probaron diferentes bombas de agua que se acoplaran a las mangueras. De esta forma se dio paso a llevar a cabo la experimentación preliminar buscando establecer condiciones y parámetros de estudio, tomando como referencia las de algunos autores.

#### 2.3 Tratamiento de Naproxeno por diversos AOPs

En la tabla 6 se describen los métodos e instrumentos utilizados para obtener los agentes oxidantes.

Tabla 6. AOPs utilizados en el desarrollo experimental

O <sub>3</sub>	UV	$H_2O_2$	TIO <sub>2</sub>
		Dona Alafra  Rairr of con  The control of control  The control of	
Se utilizó un generador de ozono marca America Water Treatment, modelo GL-2186, de 110 Volts, generando 400 mg/h de Ozono. La inyección fue efectuada utilizando una piedra difusora, con el objetivo de generar microburbujas y tener un mayor contacto con la solución.	Se utilizó una lámpara que emite a 254 nm con una potencia de 18 W, marca HAQOS, modelo UVSTERILIZER.	_	Se utilizó dióxido de titanio en polvo, grado reactivo marca Mayer.

#### 2.4 Preparación de la muestra sintética

Para preparar la solución sintética se utilizó una concentración de 8.7x10<sup>-4</sup> mol/L de Naproxeno (la cantidad se eligió con el propósito de encontrar parámetros óptimos para la degradación de este contaminante a altas concentraciones), se aforo en un matraz de 500 mL y se colocó en un vaso de precipitados, el cual se agitó en una parrilla durante 10 minutos.

#### 2.5 Tratamiento de la muestra

El dispositivo experimental para tratamiento de Naproxeno se observa en la figura 1. El cual está constituido por: un reactor de recirculación tratamiento de configuración cilíndrica, un depósito donde es colocada la solución, un generador de ozono y para la medición de la concentración fue utilizado un espectrómetro Uv-visible, es importante mencionar que estos componentes se describen posteriormente.

El desarrollo experimental consistió en la aplicación de diversos *AOPs* (*Tabla* 8) en la degradación de Naproxeno, para lo cual se prepararon disoluciones a una concentración de 8.7x10<sup>-4</sup> mol/L la cual se adicionó en el depósito y con ayuda de una bomba sumergible fue recirculada en el interior del reactor de tratamiento, dependiendo de los agentes oxidantes utilizados, estos fueron vertidos o inyectados al inicio del tratamiento en el depósito del reactor, donde también fueron tomadas las muestras para su tratamiento.

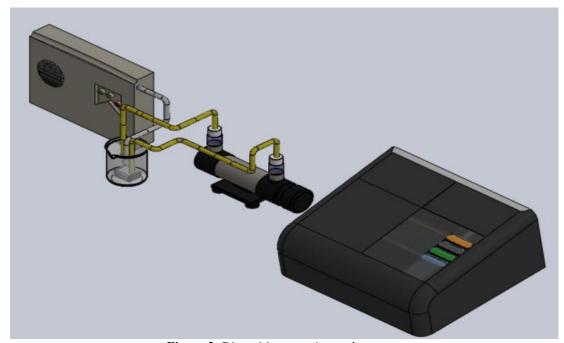


Figura 2. Dispositivo experimental

#### 2.5.1 Reactor de tratamiento

Se usó un reactor de tratamiento con recirculación marca HAQOS, modelo UVSTERILIZER 18 W (figura 3), tiene un consumo de energía por unidad de tiempo de 0.155 kWh, cuenta con una capacidad de tratamiento de hasta 1400 L de agua, en su interior tiene un volumen aproximado de 300 mL y se encuentra la lámpara UV. El reactor contaba con un soporte, el cual le permitía sostenerse durante el proceso, 2 boquillas donde se conectaban y

ajustaban mangueras, una de ellas estaba conectada a una bomba que hacía posible la recirculación.

Este reactor fue utilizado para todos los experimentos, los cuales tenían una duración de a 1 hora cada uno.



Figura 3. Reactor

# 2.5.2 Lámpara que emite en el UV

El led de la lámpara UV (figura 4) estaba recubierta de tubo de cuarzo, el cual permitió que el agua estuviera en contacto directo con esta sin ningún problema, emitió radiación a 254 nm con una potencia de 18W, la lámpara se encontraba dentro del reactor de tratamiento.



Figura 4. Lámpara UV

#### 2.5.3 Generador de ozono

Se utilizó un generador de ozono marca America Water Treatment, modelo GL-2186, con un voltaje de 110, generando 400 mg/h de ozono. El equipo utilizó aire atmosférico, el cual se inyecto en forma de micro-burbujas con ayuda de una piedra difusora. El generador utilizado se observa en la figura 5.



Figura 5. Generador de  $O_3$ 

# 2.5.4 Espectrofotómetro

Para conocer cuál es la concentración de Naproxeno en solución acuosa y así analizar bajo el enfoque cuantitativo se utilizó un espectrofotómetro Hach DR6000, el cual nos permite realizar escaneos de longitud de onda a través del espectro UV y Visible (figura 6).



Figura 6. Espectrofotómetro

#### 2.6 Estudio Cuantitativo

El estudio cuantitativo consistió en la determinación de la degradación de Naproxeno utilizando diversos *AOPs*, para lo cual fue utilizada espectroscopia UV-visible, para lo cual se determinó la máxima absorbancia del contaminante y una curva de calibración, ambos procedimientos se describen a continuación:

#### 2.6.1 Determinación de la máxima absorbancia

Para la determinación la longitud de onda del Naproxeno se efectuó una solución a 8.7x10<sup>-4</sup> mol/L, ingresando una muestra al

espectrómetro UV-Visible y obteniendo el espectro característico del contaminante, el cual se observa en la figura 7.

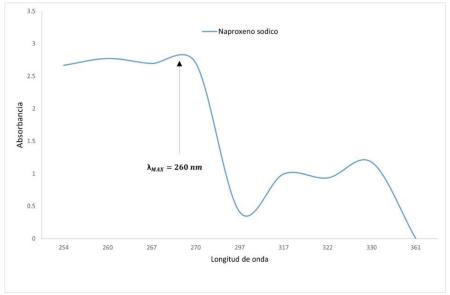


Figura 7. Longitud de onda Naproxeno

#### 2.6.2 Curva de calibración

Para la determinación de las concentraciones del Naproxeno fue necesario la realización de una curva de calibración, para lo cual se prepararon diluciones a concentraciones conocidas y fue obtenida su absorbancia a la longitud de onda determinada con anterioridad. Posteriormente, se realizó el ajuste de mínimos cuadrados con el objetivo de determinar la ecuación que ajusta a los datos obtenidos. En la tabla 7 se presentan el procedimiento efectuado en la regresión de mínimos cuadrados y en la figura 8 se observa el ajuste y obtención de la ecuación matemática.

**Tabla 7.** Regresión de mínimos cuadrados

Xi	Yi	XiYi	Xi^2	Yi^2
(Concentración	(Absorbancia a			
en ppm)	260 nm)			
200	2.870	574.000	40000	8.237
180	2.711	487.980	32400	7.350
140	2.163	302.820	19600	4.679
100	1.467	146.700	10000	2.152
80	1.373	109.840	6400	1.885
40	0.807	32.280	1600	0.651
20	0.469	9.380	400	0.220
10	0.212	2.120	100	0.045
$\Sigma =$	Σ=	Σ=XiYi	Σ=Xi^2	Σ=Yi^2
770	12.072	1665.12	110500	25.218
5	0.425	2.125	25	0.180625

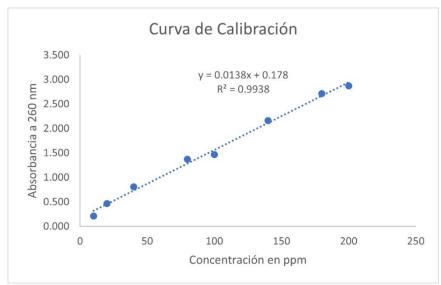


Figura 8. Curva de calibración

# 2.6.3 Determinación de la eficiencia de degradación

Se determinó la concentración del Naproxeno para cada método de tratamiento (Tabla 8) utilizado con relación al tiempo (60 minutos), utilizando un espectrofotómetro Uv-visible modelo Hatch.

Para determinar la concentración del Naproxeno en un tiempo *t*, primeramente, se obtuvieron las absorbancias de las muestras antes del tratamiento y cada 10 minutos hasta 60 minutos, posteriormente, se obtuvo la concentración aplicando la ecuación obtenida de la curva de calibración y finalmente, se obtuvo la eficiencia de degradación mediante ecuación 1.

$$\% = \frac{Ci - Ct}{Ct} \times 100$$
 (ecuación 1)

Este procedimiento fue efectuado para todos los métodos de estudio, los cuales se observan en la siguiente tabla:

 Tabla 8. Experimentos realizados

	0	10	20	30	40	50	60
O <sub>3</sub>	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	~	<b>✓</b>	<b>✓</b>
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4ml	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	~	~	<b>✓</b>
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2ml	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	~	<b>✓</b>	<b>/</b>
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1ml	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	~	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>
O <sub>3</sub> /UV	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>✓</b>
UV	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>
UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4ml	<b>✓</b>						
UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2ml	<b>✓</b>						
UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1ml	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4ml	<b>✓</b>						
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2ml	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 ml	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>
O <sub>3</sub> /UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4ml	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	✓	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>✓</b>
O <sub>3</sub> /UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2ml	✓	✓	<b>✓</b>	✓	✓	<b>✓</b>	<b>✓</b>
O <sub>3</sub> /UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1ml	✓	✓	<b>✓</b>	✓	✓	<b>✓</b>	<b>✓</b>
0.5g	<b>/</b>	~	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>✓</b>	<b>/</b>

TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4ml							
0.5g TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2ml	~	<b>✓</b>	<b>~</b>	✓	✓	✓	<b>~</b>
0.5g TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1ml	<b>✓</b>	✓	<b>✓</b>	✓	<b>✓</b>	<b>/</b>	<b>~</b>
0.25g TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4ml	<b>~</b>	<b>✓</b>	<b>~</b>	<b>✓</b>	✓	<b>✓</b>	~
0.25g TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2ml	~	<b>✓</b>	<b>~</b>	✓	✓	✓	~
0.25g TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1ml	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	<b>✓</b>	~

# 2.7 Medición del pH y variación de la concentración del $H_2O_2$ en función del tiempo de tratamiento

Para determinar el pH de las muestras antes y durante el proceso, se utilizó un medidor de pH modelo Hanna Plus. La medición fue realizada en la muestra sin tratamiento y cada 10 minutos hasta el término del tratamiento, para todos los *AOPs* aplicados (Tabla 8).

Por otra parte, para llevar a cabo la medición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se utilizaron tiras reactivas, que dependiendo a su cambio de color se determinó su concentración, estas tiras fueron usadas en los experimentos donde dicho reactivo fue empleado. Se utilizaron al principio del proceso y después cada 20 minutos hasta el término del experimento.

#### 2.8 Estudio Cualitativo

El estudio cualitativo consistió en la observación del cambio de coloración de las muestras antes y durante el tratamiento, esto debido a que se ha asociado con la generación de subproductos de la oxidación. En la figura 9 se observan alguno de los resultados más representativos obtenidos.



Figura 9. Experimento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4ml

# Capitulo III. Resultados

#### CAPITULO III

#### 3 RESULTADOS

## 3.1 Descripción general de los resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la degradación de Naproxeno utilizando diversos Procesos de Oxidación Avanzada.

El análisis de la degradación de Naproxeno consistió en un estudio cuantitativo en donde se determinó la eficiencia de degradación en función a los Procesos de Oxidación Avanzada utilizados (O<sub>3</sub>, UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) y el tiempo de tratamiento, así como la medición de la variación del pH de la solución y un estudio cualitativo en donde se observó el cambio de coloración de las muestras antes y después del tratamiento.

## 3.2 Degradación de Naproxeno por diversos AOPs

# 3.2.1 Degradación de Naproxeno por: UV, O<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>/UV

En la figura 10 se observan los resultados obtenidos de la degradación de Naproxeno con una concentración de 8.7x10<sup>-4</sup> mol/L cuando fue tratado con O<sub>3</sub>, UV y su combinación.

Se obtuvieron eficiencias de hasta 27.45%, 6.19% y 62.08% para UV, O<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>/UV respectivamente en un tiempo de tratamiento de 60 minutos.

En particular, la combinación O<sub>3</sub>/UV es de especial interés por los diferentes procesos de degradación que coexisten: fotólisis directa, ozonización directa y oxidación por radicales OH que generan reacciones rápidas y no selectivas. (Koprivanac, 2006).

El ozono ve potenciada su actividad en muchos casos por la aplicación de radiación UV, generalmente a 254 nm. Esto se debe a que la molécula se descompone a través de una secuencia de reacciones (*Reacción 1, 2 y 3*) que le llevan a formar el radical OH (Monge *et al.*, 2019)

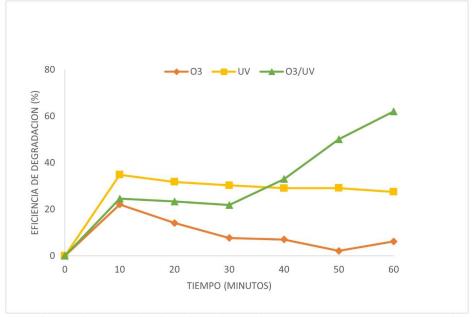
$$H_2O + O_3 \rightarrow h \cdot v \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
 (Reacción 1)

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> así generado se fotóliza a su vez según la siguiente reacción química:

$$H_2O_2 \rightarrow h \cdot v \rightarrow 2 \cdot OH (Reacción 2)$$

Y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales mediante la *Reacción 3*:

$$2 \cdot O_3 + H_2O_2 \otimes 2 \cdot OH + 3 \cdot O_2$$
 (Reacción 3)



**Figura 10.** Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de 8.7x10-4 mol/L por O<sub>3</sub>, UV y O<sub>3</sub>/UV.

En la figura 10 también se observa el resultado obtenido del tratamiento de naproxeno utilizando radiación UV, en el cual la degradación se hace de forma directa, sin agregar un reactivo químico, obteniendo eficiencias de 27.45% la cual esta atribuido a la fotólisis del agua, que conlleva a la generación de radicales OH. En el caso del O<sub>3</sub> este presenta dos vías de reacción para lograr la oxidación del contaminante: vía directa y vía indirecta. La primera consiste en la colisión del ozono con el contaminante generado subproductos primarios (hidroquinonas y benzoquinonas), este proceso es llevado a cabo por la *Reacción 4* la cual se caracteriza por ser selectiva, (González, 2017).

$$O_3$$
 + Naproxeno  $\rightarrow$  productos (*Reacción 4*)

Por otra parte, la vía indirecta consiste en la descomposición del ozono molecular en agua produciendo radicales hidroxilos y no son selectivos (Doménech, 2004), el mecanismo cinético es llevado a cabo principalmente por las reacciones químicas 5-7.

$$O_3 + H_2O \rightarrow OH + OH + O_2$$
 (Reacción 5)  
 $O_3 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$  (Reacción 6)  
 $O_3 + HO_2 \rightarrow OH + O_2 + O_2$  (Reacción 7)

Para los resultados obtenidos con  $O_3$  (6.19%) todo el proceso se mantuvo a un pH alcalino, el cual beneficia la vía directa del ozono, donde al ser selectiva el contaminante puede no ser a fin o que esta vía

encuentre subproductos más a fin con el proceso dejando el contaminante de lado.

# 3.2.2 Degradación de Naproxeno por: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 ml)

En la figura 11 se observan los resultados de la degradación de Naproxeno con una concentración de 8.7x10<sup>-4</sup> mol/L con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 mL). Se observa un efecto favorable en la obtención de mejores resultados de degradación cuando el tiempo de tratamiento es incrementado, estos fueron los resultados: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL) degradación del 95.02%, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 mL) degradación del 93.95% y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL) degradación del 95.62%.

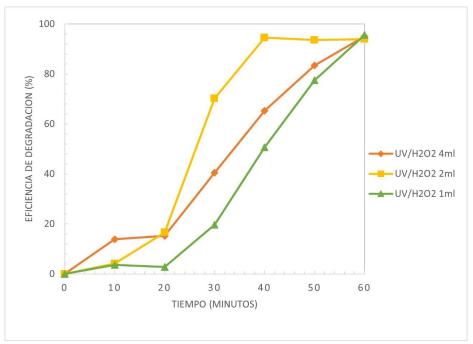


Figura 11. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de 8.7x10-4 mol/L por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1mL, 2mL y 4mL).

Este *AOPs* implica la formación de radicales OH por fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*Reacción 8*) y sus consiguientes reacciones de propagación. El

mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del  $H_2O_2$  es la ruptura homolítica del enlace O-O debida a la acción ultravioleta para formar dos radicales hidroxilos (Monge *et al.*, 2019).

Posteriormente, el radical OH puede reaccionar con el  $H_2O_2$  dando lugar a la siguiente secuencia de reacciones químicas:

$$HO + H_2O_2 \otimes HO + H_2 + O_2 (Reacción 9)$$
 $HO \otimes H_2O_2 (Reacción 10)$ 
 $HO_2 + HO \otimes H_2O + O_2 (Reacción 11)$ 

En la figura 11 se puede observar cómo los tres casos de estudio se obtuvieron eficiencias superiores al 90%, siendo la de 1ml la que obtuvo el porcentaje de degradación más alto.

# 3.2.3 Degradación de Naproxeno por: O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 mL)

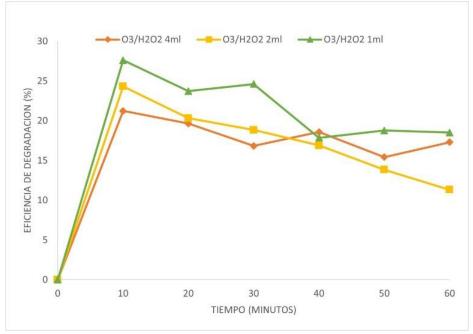


Figura 12. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de 8.7x10-4 mol/L por O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1mL, 2mL y 4mL).

En la figura 12 se observan los resultados obtenidos para la degradación de Naproxeno con una concentración de 8.7x10<sup>-4</sup> mol/L utilizando O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 mL), teniendo como resultados (17.30%, 11.31% y 18.51%) respectivamente. Se observó el efecto de del tiempo de tratamiento, ya que en los primeros 30 minutos de tratamiento, se obtuvo una mejor eficiencia cuando el volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es menor, para tiempos posteriores no se determinó un efecto considerable del agente oxidante.

Entre las diversas combinaciones de agentes oxidantes, la combinación de  $O_3$  y  $H_2O_2$  es una de las más utilizadas. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales OH con los compuestos orgánicos, como se muestra en el siguiente mecanismo (Monge *et al.*, 2019):

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow HO + HO_2 + O_2 (Reacción 12)$$
  
 $H_2O_2 + HO_2^- \rightarrow H_2O + O_2 + HO^- (Reacción 13)$ 

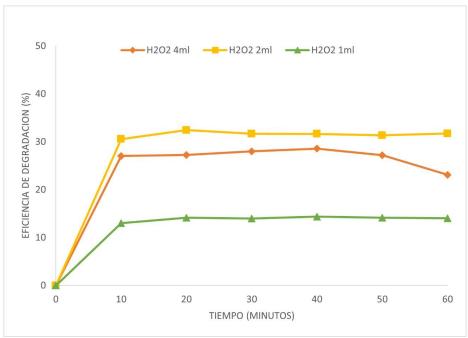
# 3.2.4 Degradación de Naproxeno por: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 mL)

En la figura 13 se observan los resultados obtenidos de la degradación de Naproxeno utilizando solo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a volúmenes diferentes, teniendo una degradación de hasta 31. 74% a lo largo de 60 minutos de tratamiento y la adición de 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La degradación del Naproxeno ocurre debido a su colisión con radicales OH, los cuales son generados mediante la reacción 14 (Jaramillo *et al.*, 2011):

$$H_2O_2 \rightarrow OH + OH (Reacción 14)$$

También se observa el efecto de la concentración inicial del agente oxidante (figura 13) y el tiempo de tratamiento. En los primeros 10 minutos de tratamiento se observa se alcanza la mayor eficiencia de degradación favoreciéndose cuando el volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es incrementado, esto puede ser asociado con la generación de radicales OH por la disociación del agente oxidante, que al incrementar su volumen inicial este fenómeno químico es favorecido, por lo que son generados una mayor cantidad de radicales OH que favorecen la degradación del contaminante. Para tiempos de tratamiento mayores, no se observó un incremento considerable de la eficiencia de la degradación del Naproxeno, el cual puede ser atribuido a la competición de reacciones químicas entre el contaminante y los subproductos de

laoxidación, además del método de tratamiento utilizado, ya que la disociación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es lenta.



**Figura 13.** Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de 8.7x10-4 mol/L por  $H_2O_2$  (1 mL, 2 mL y 4 mL).

# 3.2.5 Degradación de Naproxeno por: O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 mL)

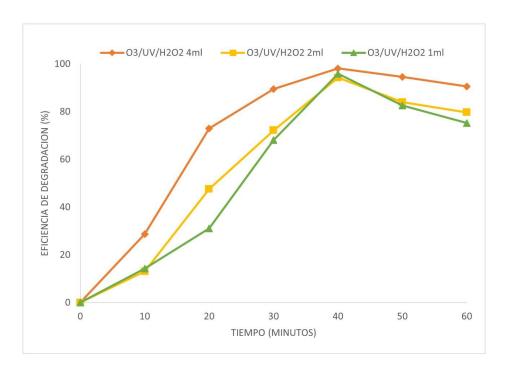
Se presenta a continuación los resultados de O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 mL) en la figura 14, en ella se puede observar como la combinación de los dos oxidantes y radiación UV produce un aumento en la eficiencia de degradación, la cual presenta un porcentaje del 98.02% para O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL), 94.21% para O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 mL) y 95.87% para O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL) a lo largo de 40 minutos, esto debido a reacciones directas e indirectas, la descomposición del ozono, del peróxido de hidrógeno y la fotólisis del agua. En estos resultados se observa que al aumentar la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 4 ml también aumenta la eficiencia de degradación.

La combinación de los tres oxidantes produce una aceleración de la reacción que ya ocurre en ausencia de luz ultravioleta, especialmente la reacción entre  $O_3$  y el  $H_2O_2$ .

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow HO + HO_2 + O_2$$
 (Reacción 15)

La adición de luz ultravioleta al proceso O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produce aumento de la eficiencia, esta radiación UV puede actuar directamente en el sistema, o funcionar como la fuerza impulsora detrás de la activación de un fotocatalizador. La degradación de los contaminantes en aguas y aguas residuales es posible con la incidencia de una radiación con longitud de onda adecuada (254 nm) (Monge *et al.*, 2019).

La efectividad de los tres procesos combinados se vio reflejada en los porcentajes de degradación obtenidos en un menor tiempo (40 min), posterior a ese tiempo se comienza a observar (fig. 14) una deficiencia en la degradación, esto debido a la generación de subproductos y casi total degradación del contaminante, puesto que las especies oxidantes empiezan a ser demasiadas y ocurre un envenenamiento, dejando de lado el poco contaminante que aún queda y colisionando entre ellas o con subproductos.



**Figura 14.** Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de 8.7x10-4 mol/L por O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL, 2 mL y 4 mL).

# 3.2.6 Degradación de Naproxeno por: 0.5g TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 mL



Figura 15. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de 8.7x10-4 mol/L por 0.5g TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL, 2 mL y 4 mL).

En la figura 15 se observan los resultados obtenidos en la combinación de 0.5g TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL, 2 mL y 4 mL en los cuales se lograron hasta 22.11%, 19.22% y 15.89% de degradación respectivamente.

El dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del UV, es anfótero y muy estable químicamente. Por las características mencionadas es el fotocatalizador más empleado y actualmente se utiliza para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua (Ochoa *et al.*, 2010). El mecanismo de oxidación se muestra a continuación:

$$TiO_2 \rightarrow e^- + h^+ (Reacci\'{o}n \ 16)$$

$$TiO_2 (h^+) H_2O \rightarrow TiO_2 + OH + H^+ (Reacción 17)$$

En los resultados se puede observar en los primeros 10 minutos de tratamiento se presenta un incremento en la degradación del contaminante y posterior a eso baja el porcentaje de degradación, esto se le atribuye a la forma en la que se utilizó los TiO<sub>2</sub> (polvo), ya que al ser un reactor de recirculación no se mantienen todo el tiempo cerca de la lampara UV la cual promueve la generación de los radicales OH, generalmente estos van dopados en una película donde en todo momento se mantienen cerca de la lámpara UV.

# 3.2.7 Degradación de Naproxeno por: 0.25g TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL, 2 mL y 1 mL)

En la figura 16 se presentan los resultados ahora obtenidos con 0.25g TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL, 2 mL y 4 mL) los cuales presentaron (19.32%, 19.43% y 16.92%) de degradación respectivamente.

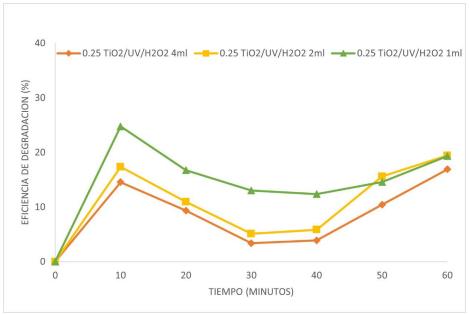


Figura 16. Resultados de la degradación de Naproxeno a una concentración de 8.7x10-4 mol/L por .25g TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL, 2 mL y 4 mL)

En estos resultados se observa como al igual que el experimento anterior, el mejor resultado se obtiene a 1ml de  $H_2O_2$  y también que al agregar una cantidad más alta de  $TiO_2$  la eficiencia incrementa.

# 3.3 Mecanismo general de degradación de Naproxeno

El mecanismo de degradación del Naproxeno mediante Procesos de Oxidación Avanzada consiste en la generación de radicales OH mediante la adición de un agente oxidante, catalítico y/o fuente de energía como se muestra en la figura 17.

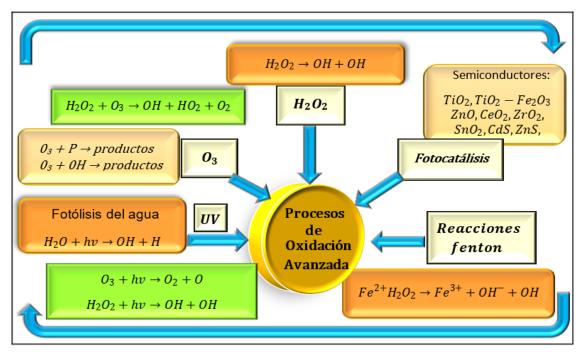


Figura 17. Agentes oxidantes, catalíticos y fuentes de energía

Los radicales OH generados colisionan con el contaminante iniciando su oxidación generando los subproductos primarios como la hidroquinona y benzoquinona, posteriormente, es generado un ataque sucesivo del radical hidroxilo sobre estos subproductos aromáticos, generando compuestos alifáticos como acetato, oxalato, formiato y propionato (Villaroel, 2014) generando ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido fórmico, ácido muconico finalmente los compuestos presentes se mineralizan obteniendo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (Wysocka, 2018). En la figura18 se presenta el mecanismo global de oxidación del naproxeno reportado por Patel, (2019)

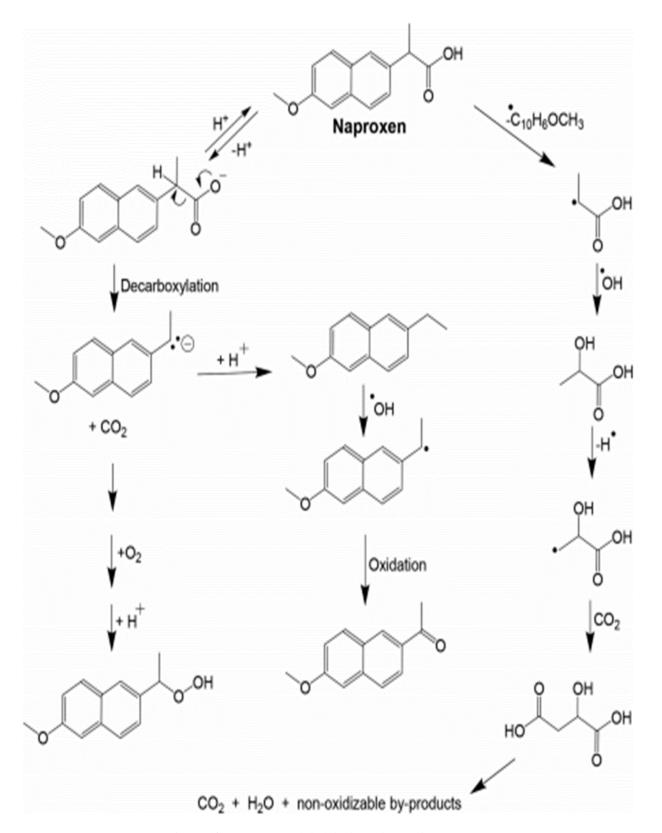
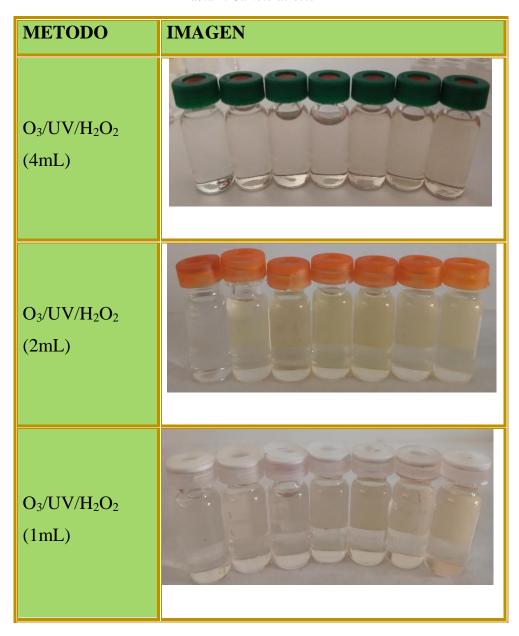


Figura 18. Mecanismo global de degradación de Naproxeno

# 3.4 Análisis cualitativo: Observación del cambio de color

En tabla 9 se observan las muestras recolectadas cada 10 minutos a lo largo de 60 minutos de tratamiento, en ellas se observa un cambio de coloración, estas fueron las imágenes más representativas visualmente y esto relacionado al pH y la generación de subproductos en la oxidación.

Tabla 9. Cambio de color





## 3.5 Variación del pH

En la figura 19 se observa pH final medido para todos los procesos de tratamiento aplicados, para los casos de estudio el pH inicial fue entre 7.03 a 7.25. En los siguientes métodos UV, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL, 2 mL, 4 mL) y O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL, 2 mL, 4 mL) se obtuvo un ligero incremento del pH final, para todos los demás métodos (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 mL, 2 mL y 4 mL), (O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 mL, 2 mL y 4 mL) y (0.5 y 0.25g TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 mL, 2 mL y 4 mL) se obtuvo una disminución de este, dando así pH ácidos al final, la variación de este parámetro puede ser relacionada con la formación de subproductos en la oxidación del fármaco. En la figura 18 se observa que la disminución del pH no fue menor de 5.0 esto puede decir que se generaron subproductos con características ácidas, como: benzoquinonas, hidroquinonas, y ácidos carboxílicos.

Es importante mencionar, que únicamente se presenta el pH final, ya que este tiene relación con el cambio de coloración, no obstante, este fue medido antes y cada 10 minutos hasta finalizar el tratamiento, la variación medida puede ser consultada en el anexo A.

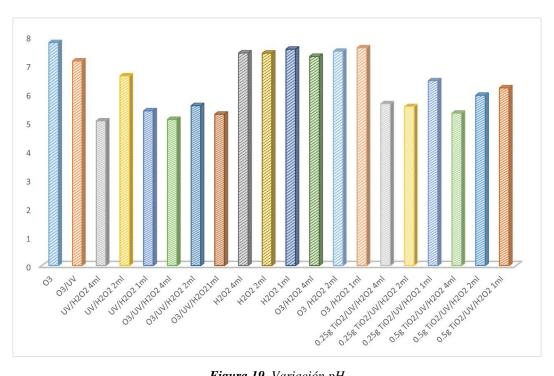


Figura 19. Variación pH

## **CONCLUSIONES**

Los contaminantes emergentes como son los fármacos cuya presencia en el ambiente no es nueva, no cuentan con una normatividad que los regule y se encuentran dispersos en el ambiente.

En este trabajo se usaron diversos *AOPs* como: O<sub>3</sub>, UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> para el tratamiento de agua contaminada con Naproxeno con una concentración de 8.7x10<sup>-4</sup> mol/L, obteniendo resultados de eficiencia de hasta 98.11% para O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 mL, 94.21% con O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 mL y 95.87% para O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 mL con un tiempo de tratamiento de 40 min, manteniendo un pH acido a lo largo del proceso. El O<sub>3</sub> ve potenciada su vía indirecta por la aplicación de radiación UV normalmente a 254 nm, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta la velocidad de descomposición del O<sub>3</sub>, incrementando así la velocidad de generación de radical hidroxilo. La clave al combinar los tres fue el aumento la producción del radical OH, comportamiento que favorece la degradación de la materia orgánica, en comparación con los resultados que se obtienen cuando se aplica O<sub>3</sub>, UV y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> individualmente.

Para el método de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 mL) y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 mL) se logró una eficiencia del 95.62%, 93.95% y 95.02% respectivamente a los 60 min de tratamiento manteniendo un pH acido, esto debido principalmente a la formación de radicales HO por fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Recomendaciones

Pese a que la mayor eficiencia de degradación se obtuvo combinando  $O_3/UV/H_2O_2$  (98.11%) a 40 min de tratamiento, teniendo un análisis de todos los casos se recomienda usar el método  $UV/H_2O_2$  (95.62%) (60 min), esto debido al que el uso

de ozono, ya que este implica un gasto mayor al incluirlo al proceso y aunque se lleve un procedimiento más tardado por su no uso, se logra una buena eficiencia para la degradación del contaminante (Naproxeno) con un menor presupuesto.

ANEXO A

En la tabla se observa la variación medida del pH medido con relación al tiempo de tratamiento.

Tiem	méto	O <sub>3</sub> /UV	$UV/H_2O_2$	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$O_3/UV/H_2O_2$	$O_3/UV/H_2O$	$O_3/UV/H_2O_2$
po/	do		4ml	2ml	1ml	<mark>4ml</mark>	<sub>2</sub> 2ml	<mark>1ml</mark>
0		<mark>7.15</mark>	7.22	<mark>7.13</mark>	<mark>7.18</mark>	<mark>7. 17</mark>	<mark>7.13</mark>	<mark>7.18</mark>
0		<mark>7.52</mark>	6.18	7.02	<mark>6.36</mark>	5.89	<mark>6.76</mark>	<mark>6.90</mark>
20		<mark>7.38</mark>	<u>5.75</u>	7.14	6.09	<mark>4.92</mark>	<mark>6.30</mark>	6.52
30		<mark>7.31</mark>	5.32	<mark>6.99</mark>	<mark>5.87</mark>	<mark>4.92</mark>	<mark>5.58</mark>	<mark>6.30</mark>
40		<mark>7.22</mark>	<u>5.0</u>	<mark>6.88</mark>	<u>5.63</u>	<mark>4.81</mark>	<mark>5.53</mark>	<mark>5.60</mark>
50		<mark>7.21</mark>	5.01	<mark>6.75</mark>	5.45	<mark>4.81</mark>	<mark>5.44</mark>	<mark>5.36</mark>
60		<mark>7.14</mark>	<b>5.05</b>	6.62	5.40	<mark>5.10</mark>	<mark>5.58</mark>	<u>5.28</u>
Tiem	méto	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$H_2O_2$ 2ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1ml	$O_3/H_2O_2$	$O_3/H_2O_2$ 2ml	O <sub>3</sub> /UV/H <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>
po/	do	4ml			4ml		2 1ml	
0		<mark>7.12</mark>	7.20	7.14	7.13	<mark>7.14</mark>	<mark>7.03</mark>	<mark>7.18</mark>
0		<mark>7.16</mark>	7.25	7.25	7.28	<mark>7.57</mark>	<mark>7.35</mark>	7.87
20		7.25	<mark>7.26</mark>	<mark>7.34</mark>	<mark>7.30</mark>	<mark>7.52</mark>	<mark>7.47</mark>	<mark>7.90</mark>
30		<mark>7.36</mark>	7.30	<mark>7.42</mark>	<mark>7.36</mark>	<mark>7.56</mark>	<mark>7.52</mark>	<mark>7.87</mark>
40		<mark>7.38</mark>	<mark>7.36</mark>	<mark>7.47</mark>	<mark>7.36</mark>	<mark>7.56</mark>	<mark>7.53</mark>	<mark>7.82</mark>
50		<mark>7.40</mark>	<mark>7.42</mark>	<mark>7.52</mark>	<mark>7.34</mark>	<mark>7.48</mark>	<mark>7.55</mark>	<mark>7.79</mark>
60		<mark>7.42</mark>	<mark>7.42</mark>	<mark>7.55</mark>	<mark>7.30</mark>	<mark>7.48</mark>	<mark>7.60</mark>	<mark>7.78</mark>
Tiem	méto	UV	0.25g	0.25g	$\mathbf{0.25g}$	0.5g	<b>0.5</b> g	0.5g
po/	do		TiO <sub>2</sub> /UV/	TiO <sub>2</sub> /UV/	TiO <sub>2</sub> /UV/	TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4ml	$H_2O_2$ 2ml	$H_2O_2$ 1ml	2 4ml	O <sub>2</sub> 2ml	1ml
0		<mark>7.24</mark>	<mark>7.07</mark>	<mark>7.21</mark>	<mark>7.09</mark>	<mark>7.04</mark>	<mark>7.04</mark>	<mark>7. 07</mark>
0		<mark>7.44</mark>	<mark>6.67</mark>	<mark>6.90</mark>	<mark>7.10</mark>	<mark>6.70</mark>	<mark>6.66</mark>	<mark>6.83</mark>
20		<mark>7.47</mark>	<mark>6.61</mark>	<mark>6.50</mark>	<mark>6.94</mark>	<mark>6.40</mark>	<mark>6.50</mark>	<mark>6.71</mark>
30		<mark>7.54</mark>	6.25	<mark>6.31</mark>	<mark>6.70</mark>	<mark>6.18</mark>	<mark>6.48</mark>	<mark>6.58</mark>
40		<mark>7.54</mark>	6.15	6.28	<mark>6.59</mark>	<mark>6.07</mark>	<mark>6.30</mark>	<mark>6.44</mark>
50		<mark>7.51</mark>	<mark>5.87</mark>	<mark>6.08</mark>	<mark>6.48</mark>	<mark>5.76</mark>	<mark>6.17</mark>	<mark>6.28</mark>

 60
 5.65
 5.55
 6.45
 5.32
 5.94
 6.20

### Referencias

- ✓ ATSDR. (2016). Peróxido de hidrógeno. Disponible en: <u>Peróxido de hidrógeno (Hydrogen Peroxide) | ToxFAQ | ATSDR (cdc.gov)</u>. Accesado: 15 de noviembre de 2021.
- ✓ Becerra, D, Rubio, Y., Ramírez, L.F., Barajas, A.F y Machuca, F. (2021). Procesos avanzados de oxidación basados en ozono como alternativa de tratamiento para lixiviados de rellenos sanitarios. 12, 95-08.
- ✓ Bravo, Á. A. S. (2017). Hacia un reconocimiento del agua como derecho humano universal. Revista de Direito Económico e Socioambiental, 8(3), 220-238.
- ✓ Carbajal, A. y Gonzáles., M. (2017). Propiedades y funciones biológicas del agua. Editorial CSIC, España.
- ✓ Castro, A., De Miguel, S., Garetto, T y Sad, M. (2020) Reactores Químicos. Editorial UNL, Santa Fe, Argentina.
- ✓ Chacón, R. I., Asmat, A. S. y Espejo, R. E. (2019). Efectividad analgésica del naproxeno sódico. 2, 23-63.
- ✓ Céspedes, J.A. (2019). Los productos de cuidado personal pueden contaminar el ambiente y afectar su salud. Disponible en: <u>Los productos de cuidado</u> <u>personal pueden contaminar el ambiente y afectar su salud (ucr.ac.cr).</u> Accesado: 13 de noviembre de 2021.
- ✓ Salager, J. L., y Fernández, A. (2004). Surfactantes. Cuaderno de enseñanza en fenómenos interfaciales, Universidad de los andes, facultad de ingeniería-escuela de ingeniería química, Mérida-Venezuela.
- ✓ Cortez González, L. R. (2018), Eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales hospitalarias mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis de licenciatura en Ingeniero Ambiental, Universidad Estatal Amazónica de Puyo-Ecuador.

- ✓ Galvín, R. M. (2008). Características físicas, químicas y biológicas de las aguas. *España: EMACSA*.
- ✓ Giácoman, G., Frías, J., Hurtado, F., Coronado, V. y Méndez, R. (2003) "Análisis de la hidrodinámica de un reactor de flujo pistón" Ingeniería, 7 (3), pp. 7-19.
- ✓ Gonzáles, G., Julcour C., Jáuregui, U., (2017). El estado actual y perspectivas de la degradación de pesticidas por procesos avanzados de oxidación. 3, 492-516.
- ✓ Guadarrama, R., Kido, J., Roldan, G. (2016). Contaminación del agua. 2, 1-10.
- ✓ IMTA (2018). Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. El desafío de los contaminantes emergentes. Disponible en: El desafío de los contaminantes emergentes | Instituto Mexicano de Tecnología del Agua | Gobierno | gob.mx (www.gob.mx) Accesado: 7 de noviembre de 2021.
- ✓ Infac. (2016). Boletín Farmacontaminación. Impacto ambiental de los medicamentos. 24 (10).
- ✓ Inzunza, J. (2012). Meteorología descriptiva. Departamento de Geofísica, Universidad de Concepción, Concepción, 2-34.
- ✓ Jaimes, J. A. y Vera, J. A. (2020). Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización. 2, 249-26.
- ✓ Jaramillo, B., Mercado, A., López R., López, J.A., Peña, R., Barocio, S.R., Valencia, R., Rodríguez, B., Muñoz, A., de la Piedad, A., (2011). Phenol degradation in aqueous solution by a gas-liquid phase DBD reactor. 56, 1-5.
- ✓ Jaramillo, B., Mercado, A., Peña, R., Hernández, A.N., López, R., Rodríguez, B., Valencia, R. (2019). Evaluación de algunos procesos de oxidación avanzados en la reducción de soluciones acuosas de fenol. 3, 23-38.

- ✓ Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment International. 35, 402-417.
- ✓ Koprivanac, N., Kusic, H. y Bozic, A.L. (2006). Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal*. 123(3):127-137.
- ✓ Levespiel, O. (2010), Reactores Químicos. 2da Edición. Estados Unidos: Editorial Reverte.
- ✓ Moctezuma, E., López-Barragan, M. A., Zermeño-Resendiz, B.B., (2016). Rutas de reacción para la degradación fotocatalítica de soluciones de fenol bajo diferentes condiciones experimentales. 1, 129-137.
- ✓ Ochoa, Y., Ortegón, Y., y Rodríguez Páez, J. E. (2010). Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (52), 29-40.
- ✓ Peña, T., Pérez, R., Miranda, J; Sánchez L. y José H. (2008) "Modelado de un reactor químico tipo CSTR y evaluación del control predictivo aplicando MatlabSimulink" Ingeniería UC, 15, (3), pp. 97-112.
- ✓ Peñate, I. Q., Haza, U. J. J., Wilhelm, A. M., & Delmas, H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. Revista CENIC Ciencias Biológicas, 40(3), 173-179.
- ✓ Rubio, H. O., Balderrama, L. R., Burrola, E., Aguilar N y Saucedo, R. A., (2007). Niveles de contaminación del agua potable en la cabecera municipal de Ascención, Chihuahua, México. Nova Scientia 7(14), 178-201.

- ✓ Silva, A., Monge, S. B., Bengoa, C., Torres-Pinto, A., y Ribeiro, R. S. (2018). Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales.
- ✓ Villaroel E., Silva-Agredo J., Petrier C., Taborda G., Torres-Palma R. A. (2014). *Ultrasonic degradation of acetaminophen in wáter: Effect of sonochemical parameters and water matrix*. Ultrasonics Sonochemistry. 21, 1763-1769.
- ✓ Wysocka I., Kowalska E., Trzcinski K., Lapinski M., Nowaczyk G., Zielinska J. A., (2018). UV-Vis-Induced Degradation of Phenol over Magnetic Photocatalysis Modified with Pt, Pd, Cu and Au Nanoparticles. 8, 1-20.