

Degradación del paracetamol por radiación ultravioleta y solar en un reactor plano de canal abierto a escala de banco

María Adelfa Abreu-Zamora, Katia González-Labrada*, Yalaina Robaina-León, Michel Valdés-Callado, Israel Saborit-Sánchez, Ulises J. Jáuregui-Haza

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Avenida Salvador Allende # 1110 e/ Infanta y Rancho Boyeros, A.P. 6163, Plaza de la Revolución, 10400, La Habana, Cuba. ulises.jauregui@infomed.sld.cu, *Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos (CIPRO), Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (CUJAE). 114 # 11901 e/ Rotonda y Ciclovía. La Habana, Cuba

Recibido: 8 de enero de 2016.

Aceptado: 20 de septiembre de 2016.

Palabras clave: degradación de paracetamol, escala de banco, procesos avanzados de oxidación, radiación ultravioleta, radiación solar, reactor plano de canal abierto, tratamiento de aguas residuales.

Key words: degradation of paracetamol, bench scale, advanced oxidation processes, ultraviolet radiation, solar radiation, open channel reactor, wastewater treatment.

RESUMEN. La contaminación de las aguas es un problema que está directamente relacionado con el desarrollo, la salud y la calidad de vida de todos los seres humanos. Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales no garantizan la degradación de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Los procesos avanzados de oxidación, como la fotodegradación, que utilizan la radiación UV artificial y solar, se proponen como una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con COPs. En este trabajo se estudió la degradación de paracetamol en disolución acuosa por radiación UV (fotólisis), fotólisis con H_2O_2 y foto-Fenton con radiación UV artificial y solar en un reactor plano de canal abierto a escala de banco. Los resultados de estos experimentos muestran como el proceso de foto-Fenton empleando radiación UV artificial y solar garantizó la degradación total del fármaco a los 15 min de reacción. Para las mejores condiciones de reacción ($FeSO_4 = 0,48$ mmol/L, $H_2O_2 = 55,56$ mmol/L) se obtienen valores de mineralización de 85 y 42,4 % para la radiación UV artificial y solar, respectivamente. Además, se demostró que la degradación del paracetamol en el reactor plano de canal abierto es eficiente energéticamente según los criterios estudiados.

ABSTRACT. Water pollution is a problem that is directly related with the development, the health and the quality of life of all human beings. The conventional wastewater treatment plants do not guarantee the degradation of Persistent Organic Pollutants (POPs). Advanced oxidation processes, like photodegradation that uses artificial UV and solar radiation, are proposed as an alternative for the treatment of contaminated with POPs waters. In the present work, the degradation of paracetamol in aqueous solution by UV radiation (photolysis), photolysis with H_2O_2 and photo-Fenton with artificial UV and solar radiation in an open channel reactor at bench scale was studied. The degradation experiments were carried out in an experimental set-up composed by a photochemical open channel reactor, a homogenizer tank and a peristaltic pump. In all experiments the water volume in the homogenizer tank remained constant. All experiments were carried out with pH control. The results of these experiments show that the photo-Fenton processes employing artificial ultraviolet and solar radiation guaranteed the total degradation of the pharmaceutical at 15 min of reaction. For the best reaction conditions ($FeSO_4 = 0.48$ mmol/L, $H_2O_2 = 55.56$ mmol/L) mineralization values of 85 y 42,4 % were obtained for artificial and solar radiation, respectively. Furthermore, it was demonstrated that paracetamol degradation in the open channel reactor is energetically efficient according to studied criteria.

INTRODUCCIÓN

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, adsorción en carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamiento químico convencional (oxidación térmica, cloración, entre otros).¹ Sin embargo, existen otros casos donde las aguas residuales contienen los llamados Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) que resisten la degradación física, química y biológica.² Dentro de estos contaminantes se encuentran los fármacos. El N-acetil-4-aminofenol (paracetamol) es uno de los más encontrados, en concentraciones entre 6-65 µg/L.³ El paracetamol puede encontrarse en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento, ríos y lodos.⁴⁻⁸ Según estudios a nivel de laboratorio y en plantas de tratamiento, este fármaco es biodegradable,⁹⁻¹¹ sin embargo, su frecuencia de vertimiento al medio ambiente es mayor que la velocidad de degradación, convirtiéndolo así en un compuesto persistente. Ante la incapacidad de los métodos convencionales de tratamiento para remover los COPs es necesario la búsqueda y aplicación de nuevos métodos o tecnologías de tratamiento que permitan remover estos contaminantes de las aguas. Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se proponen como una alternativa para el tratamiento de las aguas contaminadas con productos farmacéuticos.¹²⁻¹⁵ Estos procesos fueron definidos como aquellos que involucran la formación “in situ” de radicales altamente reactivos, especialmente radicales hidroxilos (HO[•]), en cantidades suficientes para producir la purificación del agua.¹⁶ Los radicales HO[•] son especies reactivas, que atacan la mayoría de las moléculas orgánicas.

Entre los PAOs más comunes se encuentran los procesos fotoquímicos, tanto homogéneos como heterogéneos. En ellos se combina la radiación UV con agentes oxidantes como el ozono (O₃), el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), el reactivo de Fenton (Fe²⁺ y H₂O₂) y, en el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean catalizadores como el dióxido de titanio (TiO₂) y el oxígeno. Resultan interesantes los PAOs capaces de utilizar la energía solar como fuente de energía, ya que disminuyen los costos de operación.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es evaluar la degradación de paracetamol en disolución acuosa con radiación UV (fotólisis), fotólisis con H₂O₂ y foto-Fenton con radiación UV artificial y solar en un reactor plano de canal abierto a escala de banco.

MATERIALES Y MÉTODOS

Degradación del paracetamol por radiación UV

Los experimentos de degradación de paracetamol se realizaron en una instalación (Fig. 1) compuesta por un reactor fotoquímico plano de canal abierto (largo: 640 mm, ancho: 250 mm, alto: 110 mm, volumen útil: 15 L), un tanque homogeneizador cilíndrico (diámetro: 250 mm, volumen útil: 15 L) y una bomba peristáltica (Easy-Load Masterflex).¹⁷ El reactor fotoquímico, de acero inoxidable, puede funcionar con radiación UV artificial o solar. En el primer caso se monta una cubierta metálica provista de una lámpara de vapor de mercurio de 254 nm (lámpara Philips TUV 11 W). Para los ensayos con radiación solar se retira la cubierta metálica y se expone el reactor al sol. Esta instalación funciona a ciclo cerrado, lo que permite extender el tiempo de residencia del residual en el reactor cuanto se considere necesario para el estudio. Por otra parte, la existencia del tanque homogeneizador asegura la homogeneidad de la disolución. La bomba garantiza la circulación del fluido a 1 L/min, que garantiza un tiempo de retención entre 5 y 10 min, en función del volumen útil de reacción que se emplea en cada experimento. El volumen de fluido en el tanque homogeneizador fue de 14,62 L y se mantuvo constante. Todos los ensayos se realizaron con control del pH inicial (JENWAY 3505 pH Meter) y a una temperatura de 30 °C. Las muestras tomadas (10 mL) fueron analizadas por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC, de sus siglas en inglés),¹⁸ y se les determinó, además, el Carbono Orgánico Total (COT).

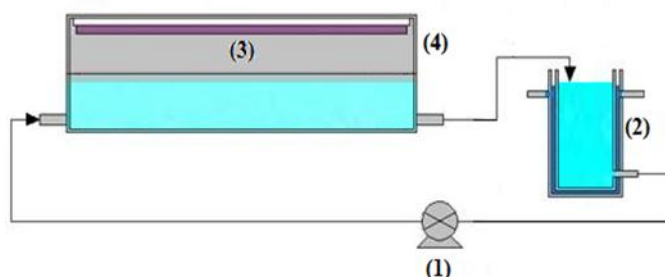


Fig. 1. Representación esquemática de la instalación experimental. 1) Bomba peristáltica, 2) Tanque homogeneizador, 3) Lámpara UV, 4) Reactor plano de canal abierto.

Reactivos

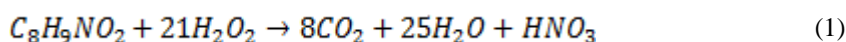
En todos los experimentos se utilizó agua residual sintética, que se preparó con agua corriente del grifo y paracetamol, a una concentración inicial del fármaco de 100 mg/L, teniendo en cuenta resultados de trabajos anteriores.¹⁹ El paracetamol (C₈H₉NO₂, 99 %), el ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95-97 %), el sulfato de hierro

heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), el hidróxido de sodio (NaOH , 99 %), el ioduro de potasio (KI , 99,5 %) y el sulfito de sodio (Na_2SO_3) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. El peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30 % v/v) fue suministrado por FLUKA. El acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) y el ácido ortofosfórico (H_3PO_4 , 85 %) para análisis por Scharlau-Chemie y Merck respectivamente.

Experimentos de fotólisis y fotólisis con H_2O_2

En los ensayos de fotólisis se estudió la influencia de la altura de fluido en el reactor en la degradación del paracetamol, por lo que se consideraron tres volúmenes de disolución 5; 7,5 y 10 L que corresponden a una altura de líquido en el reactor de 31, 47 y 63 mm, respectivamente. En todos los casos el pH de partida fue igual al pH del agua corriente del grifo (aproximadamente 7). Se realizaron dos réplicas en un punto seleccionado (correspondiente a un volumen de 5 L en el reactor, que resultó a la postre el que garantiza una mejor eliminación de paracetamol entre los tres volúmenes estudiados) para evaluar la reproducibilidad de los experimentos. En todos los casos la variable respuesta fue la degradación de paracetamol.

En los experimentos de fotólisis con H_2O_2 el volumen en el reactor fue de 5 L y se emplearon diferentes concentraciones de oxidante (6,94; 13,89; 27,78; 41,67; 55,56 y 69,45 mmol/L) correspondientes a media, una, dos, tres, cuatro y cinco veces la estequiometría de la reacción de oxidación (ecuación 1). Se realizaron dos réplicas en un punto seleccionado (55,56 mmol/L, concentración de oxidante equivalente a cuatro veces la estequiometría de la reacción de oxidación). Se trabajó a dos valores de pH (3 y 7). Para lograr un pH = 3 fue necesario acidificar el medio con una disolución 0.1M de ácido sulfúrico. El H_2O_2 y el H_2SO_4 fueron añadidos en el tanque homogeneizador.



Las muestras se tomaron a intervalos regulares de tiempo (0, 30, 60, 120, 240 y 360 min) después de transcurrido el tiempo de homogeneización (40 min) y fueron tratadas con una solución inhibidora (NaOH 0,1 mol/L, KI 0,1 mol/L y Na_2SO_3 0,1 mol/L) para detener el proceso de oxidación.^{20,21}

Experimentos de foto-Fenton

En los experimentos de foto-Fenton se utilizaron dos concentraciones de Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y de H_2O_2 , siguiendo un plan factorial 2^2 con dos réplicas en el punto 3 (Tabla 1). Las concentraciones de FeSO_4 fueron 0,48 y 1,39 mmol/L y las de H_2O_2 fueron 13,90 y 55,56 mmol/L, que corresponden a una y cuatro veces la estequiometría de la reacción de oxidación respectivamente (ecuación 1). El pH de partida fue igual a 3. El H_2O_2 y el H_2SO_4 fueron añadidos en el tanque homogeneizador.

Las muestras se tomaron a los 0, 15, 30, 60, 120, 240 y 360 min después de transcurrido el tiempo de homogeneización (40 min).²⁰ Al igual que las muestras de los experimentos de fotólisis con H_2O_2 estas fueron tratadas con la solución inhibidora.

Además, se realizó un experimento (correspondiente al tercer punto del diseño experimental 2^2 para los ensayos de foto-Fenton) y tres réplicas del mismo utilizando como fuente de energía el sol. Dos de ellos correspondieron a días nublados y los otros dos restantes a días soleados de forma tal que se pudo evaluar la influencia de la intensidad de la radiación en el proceso de degradación del paracetamol empleando la radiación solar. La intensidad de la radiación solar se midió con un piranómetro M-80M.

Tabla 1. Diseño experimental 2^2 para los experimentos de foto-Fenton.

Experimentos	c (FeSO_4) (mmol/L)	c (H_2O_2) (mmol/L)
1	0,48	13,90
2	1,39	13,90
3	0,48	55,56
4	1,39	55,56

Técnicas analíticas

Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)

En todos los experimentos, la concentración de paracetamol se siguió mediante HPLC en un cromatógrafo SHIMADZU (Chiyoda-ku, Tokyo, Japan) equipado con una bomba (LC-20AD), con un detector de arreglo de diodo DAD UV/Vis SHIMADZU SPD-M20A. Se utilizó una columna del tipo Phenomenex Synergi Fusión RP, con una longitud de 30 mm y un diámetro interior de 4,6 mm, rellena de sílica de 2,5 μm . La fase móvil fue una mezcla al 90:10 % (v/v) de agua acidificada con ácido ortofosfórico (pH = 2) y acetonitrilo. La velocidad de la fase móvil fue de 0,5 mL/min y la temperatura de separación fue de 40 °C. El volumen de inyección y la longitud de onda fueron de

10 µL y 248 nm respectivamente. La degradación del paracetamol a los diferentes tiempos se determinó mediante la ecuación 2.

$$\text{Degradación (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

donde C_0 y C_t son las concentraciones de paracetamol inicial y al tiempo t de tratamiento respectivamente.

Determinación del Carbono Orgánico Total (COT)

Para determinar el COT se utilizó un analizador de COT SHIMADZU TOC-V CSN equipado con detector infrarrojo no dispersivo. La curva de calibración que se empleó fue de 0 a 100 mg/L con una presión de trabajo de 103 kPa. El inyector automático del equipo está dotado con una válvula de 8 puertos. El volumen de inyección empleado fue de 50 µL y la reacción de combustión se realizó en un tubo de cuarzo a 680 °C, acelerada con un catalizador regular de platino (recomendado para concentraciones mayores a 0,5 mg/L de C). Se utilizó oxígeno puro para análisis como gas de arrastre, con un flujo de 150 mL/min.

A partir del COT se determina la mineralización del proceso de degradación, que permite evaluar la cantidad de sustancia orgánica convertida en CO_2 y H_2O . La mineralización del paracetamol a los diferentes tiempos se determinó mediante la ecuación 3.

$$\text{Mineralización (\%)} = \left(\frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Donde:

COT_0 y COT_t son las concentraciones del carbono orgánico total inicial y al tiempo t de tratamiento respectivamente.

Evaluación de la eficiencia del proceso de degradación del paracetamol por radiación UV

Para valorar la eficiencia del proceso de degradación del paracetamol se utilizaron dos criterios. El primero de ellos fue la Energía Eléctrica por Orden de Magnitud (EE/O) que caracteriza la energía necesaria para degradar un litro de disolución contaminada.²²

$$\text{EE/O} = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log \frac{C_0}{C}} \quad (4)$$

Donde:

P es la potencia de la lámpara UV (kW).

t el tiempo de irradiación (h)

V el volumen de agua tratada (L), C_0 y C son las concentraciones (mg/L) inicial y final al tiempo t respectivamente.

EE/O se expresa en kWh/L.

El segundo criterio utilizado fue la energía eléctrica por masa degradada (DW) que caracteriza la cantidad de energía necesaria para degradar un miligramo del contaminante.²³

$$\text{DW} = \frac{P \cdot t}{M_d} = \frac{P \cdot t}{(C_0 - C) \cdot V} \quad (5)$$

Donde:

M_d es la masa de paracetamol degradada (mg). DW se expresa en kWh/mg.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación del paracetamol por radiación UV. Fotólisis y fotólisis con H_2O_2

Con el aumento del volumen de fluido en el reactor disminuye la degradación, alcanzándose un valor máximo de 9,0 % aproximadamente para un volumen de 5 L, la menor de las alturas de líquido estudiada, a las 6 horas de reacción. Esto puede explicarse, al comparar los resultados entre los distintos volúmenes estudiados, por el aumento de la absorción de la radiación UV por el agua en la medida que aumenta el volumen (altura de la columna líquida) en el reactor. No obstante, hay que destacar que en todos los casos la degradación es baja. La fotólisis ocurre a través de la formación de radicales libres en el agua inducidos por la radiación ultravioleta, pero es conocido que para favorecer el proceso de formación de radicales se requiere de la presencia en el medio de agentes fotocatalíticos o de oxidantes.²⁴⁻

³¹ Por ello, se decidió evaluar la sinergia de la fotodegradación con el uso de oxidantes químicos.

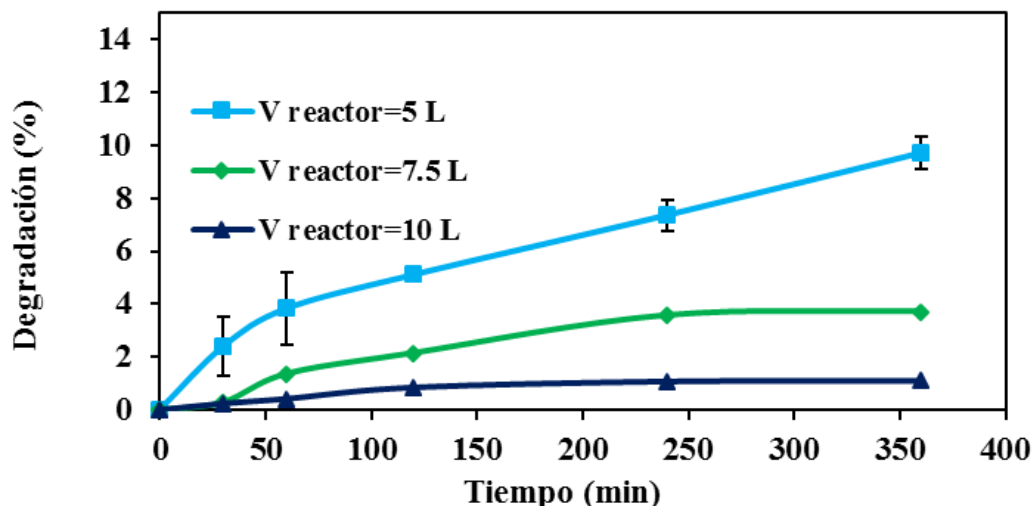


Fig. 2. Influencia de la altura del fluido en el reactor en la degradación del paracetamol por fotólisis ($[Paracetamol]_0$: 100 mg/L, T: 30 °C, pH_0 = 7).

También se observa para la fotólisis con un volumen de 5 L en el reactor que la velocidad de reacción es mayor en la primera media hora y que disminuye a partir de una hora, manteniéndose estable hasta el final del experimento. La figura 3 muestra los resultados del fotólisis del paracetamol con H_2O_2 a diferentes valores de pH y diferentes concentraciones de H_2O_2 . Se puede observar que al adicionar el H_2O_2 la degradación del paracetamol se favorece, obteniéndose el mejor resultado para pH 3 y una concentración de H_2O_2 de 69,45 mmol/L (estequiometría 5 de la reacción de oxidación). Para $pH = 7$ los resultados fueron similares para las distintas concentraciones de oxidante utilizadas por lo que se decidió no incrementar la dosis del mismo a partir de la estequiometría 2. Trabajos anteriores confirman que en un intervalo de pH entre 3,7 y 5,5 bajo radiación ultravioleta la degradación del paracetamol es poca como consecuencia de la baja absorción en el rango de 300 a 800 nm.^{24, 25} Por su parte, González-Labrada³¹, al estudiar la influencia del pH en la fotólisis del paracetamol, demostró que al aumentar el pH de 2,6 a 8 disminuye la eficiencia del proceso. Es importante mencionar que, un exceso de H_2O_2 conlleva a concentraciones de HO^{\bullet} , que dan lugar a reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio en la degradación de los compuestos orgánicos. Por ello, se debe determinar, en cada caso, la concentración óptima de H_2O_2 para evitar un exceso que pueda retardar la reacción. En este estudio no fue necesario determinar la concentración de H_2O_2 a partir de la cual disminuye la degradación de paracetamol para $pH = 3$ ya que a la concentración equivalente a cinco estequiometrías se alcanza más del 95 % de conversión del fármaco.

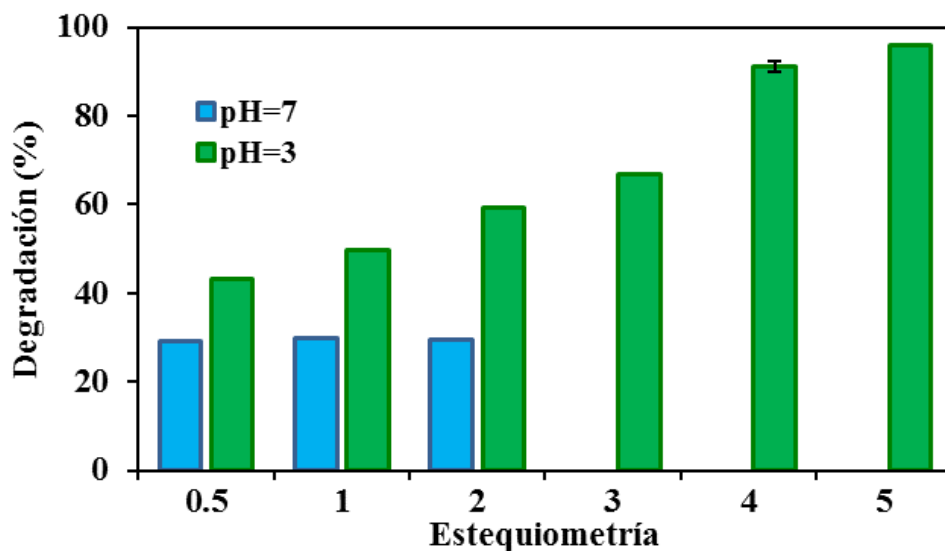


Fig. 3. Degradación del paracetamol por fotólisis con H_2O_2 a diferentes estequiometrías de la reacción de oxidación ($[Paracetamol]_0$: 100 mg/L, T: 30 °C, $t = 6$ h).

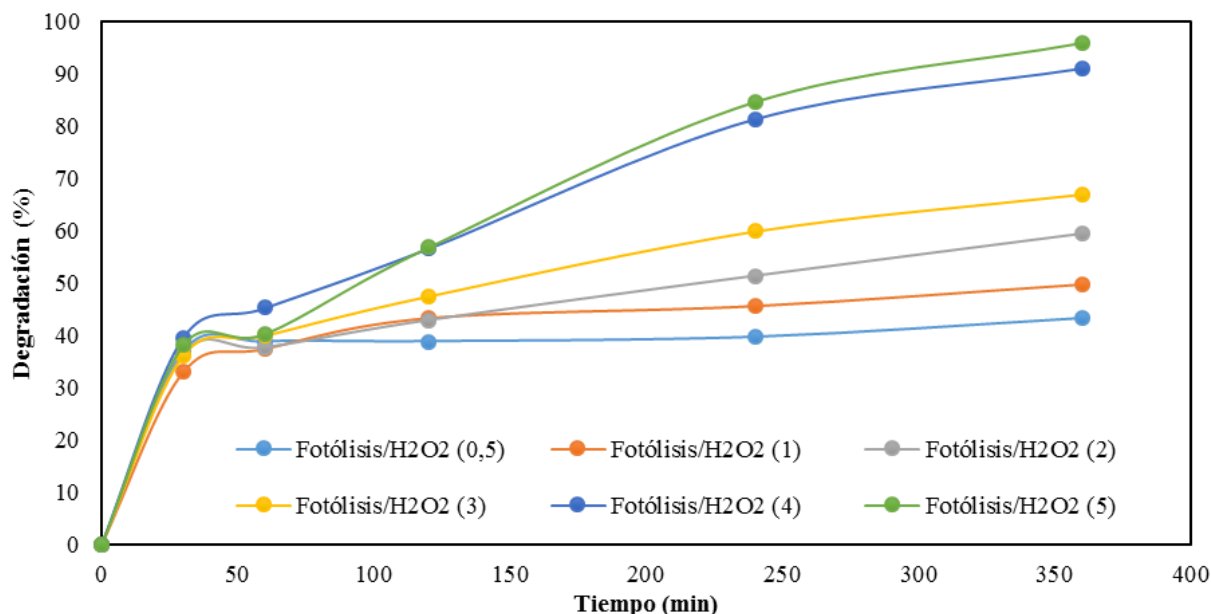


Fig. 4. Influencia de la concentración de H₂O₂ (expresada a distintos valores estequiométricos) en la fotodegradación del paracetamol ([Paracetamol]₀: 100 mg/L, T: 30 °C, pH₀ = 3).

La velocidad de degradación del paracetamol en presencia de peróxido de hidrógeno a pH = 3 es mayor en la primera media hora de reacción y disminuye paulatinamente con el tiempo (fig.4). Esto pudiera explicarse por un consumo mayor de H₂O₂ al inicio de la reacción. Posteriormente disminuye la probabilidad de formación de radicales libres y por ende la velocidad de reacción. En experimentos futuros sería interesante evaluar la dosificación paulatina en el tiempo del H₂O₂, lo que podría incidir en una mejor degradación del contaminante en el sistema de reacción.

Se sabe que la hidrólisis del paracetamol es catalizada por protones y por el ion hidroxilo, siendo mínima a un pH cercano a 6,²⁶ lo que explica que los mejores resultados se obtengan a pH = 3. Otros autores han reportado un incremento de la degradación del paracetamol al combinar los procesos avanzados de oxidación, sea la radiación ultravioleta u otros, con el peróxido de hidrógeno como oxidante químico.^{19,27-31} Quesada y colaboradores¹⁹ e Im y colaboradores²⁷ observaron un incremento considerable de la degradación del fármaco al combinar la irradiación ultrasónica con el empleo del H₂O₂. La concentración de peróxido que garantizó los mejores resultados fue de 3.9×10^{-3} mmol/L y $5 \cdot 10^{-3}$ mmol/L, respectivamente. Otros reportes muestran resultados similares al estudiar los procesos de fotólisis, electrólisis y fotoelectrólisis.²⁸⁻³¹

Foto-Fenton con radiación UV artificial

Los resultados de la degradación del paracetamol por foto-Fenton con radiación UV artificial demuestran que se obtiene una degradación total del fármaco a los 15 minutos de reacción (Tabla 2). Cuando se aumenta la concentración del catalizador y se mantiene la cantidad de oxidante a 13,9 mmol/L, la mineralización a 6 horas de reacción alcanza valores entre 68-70 %, mientras que al aumentar la cantidad de oxidante hasta 55,26 mmol/L, la mineralización al final de la reacción alcanza valores de 82,9-85 % (Tabla 2). Estos valores son mejores que los obtenidos en la degradación de paracetamol por diversos procesos avanzados de oxidación^{19, 32-40} y son similares a los reportados por Quesada y colaboradores⁴¹, Im y colaboradores⁴² y González-Labrada³¹ para la degradación del fármaco por oxidación catalítica húmeda, degradación ultrasónica en presencia de nanotubos de carbono de pared simple y fotodegradación con radiación UV artificial en un reactor con irradiación multidireccional, respectivamente. Se puede concluir que en el proceso de foto-Fenton el factor determinante para la mineralización es la cantidad de oxidante y no la cantidad de catalizador de hierro. Por ello, las mejores condiciones de reacción, de todas las ensayadas con radiación UV artificial, son 0,48 mmol/L de FeSO₄ y 55,56 mmol/L de H₂O₂, que se seleccionaron para evaluar la degradación del fármaco con radiación solar.

Tabla 2. Degradación del paracetamol por foto-Fenton con radiación UV artificial ([Paracetamol]₀: 100 mg/L, T: 30 °C, pH₀ = 3).

Experimentos	FeSO ₄ (mmol/L)	H ₂ O ₂ (mmol/L)	Degradación (%), t = 15 min	Mineralización (%), t = 6 h
1	0,48	13,90	100	68,3
2	1,39	13,90	100	69,9
3	0,48	55,56	100 ± 0,06	85,0 ± 9,4
4	1,39	55,56	100	82,9

Foto-Fenton con radiación solar

Se realizaron cuatro experimentos de foto-Fenton utilizando el sol como fuente de energía para producir radicales HO[•]. Como se observa en la Tabla 3, a los 15 minutos de reacción se alcanzó el 100 % de degradación, tanto en días soleados como en días nublados. La principal diferencia entre estos ensayos se encuentra en la mineralización, en días nublados oscila entre 35-37 % y en días soleados entre 40-43 %, por lo que se puede concluir que los mejores resultados se obtienen en días soleados. Es de destacar que la mineralización del proceso foto-Fenton con sol es inferior que la que se logra con radiación UV artificial, lo que era de esperar pues se sabe que la radiación UV natural existe en un rango variable y, además, se absorbe parcialmente a su paso por la atmósfera. Estos resultados son alentadores y muestran la perspectiva del empleo de la radiación solar, como fuente de energía sostenible, para este tipo de proceso.

Tabla 3. Degradación del paracetamol por foto-Fenton con radiación solar ([Paracetamol]₀: 100 mg/L, pH₀=3, FeSO₄= 0,48 mmol/L, H₂O₂ = 55,56 mmol/L).

Experimentos	Degradación (%), t = 15 min	Mineralización (%), t = 4 h	Intensidad de la radiación (kW/m ²), 10:00 am
Día nublado 1 (14/05/2014)	100	36,3	0,88
Día nublado 2 (15/05/2014)	100	35,8	0,84
Día soleado 1 (21/05/2014)	100	40,1	0,99
Día soleado 2 (22/05/2014)	100	42,4	0,98

Evaluación de la eficiencia del proceso de degradación del paracetamol por radiación UV

La Tabla 4, muestra los resultados del consumo energético en la degradación del paracetamol (fotólisis, fotólisis con H₂O₂ y foto-Fenton) por radiación UV artificial según los dos criterios utilizados, la energía eléctrica por orden de magnitud (EE/O) y la energía eléctrica por masa degradada (DW), para las mejores condiciones de cada proceso estudiado. Como volumen total del sistema de reacción en estudio se consideran los 14,62 L del tanque homogeneizador y los 5 en el reactor plano de canal abierto, para un total de 19,62 L.

Tabla 4. Consumo de energía eléctrica en la degradación del paracetamol con radiación UV artificial.

Instalación	Procesos	pH	c (H ₂ O ₂) (mmol/L)	c (FeSO ₄) (mmol/L)	V (L)	P (kW)	EE/O (kWh/L)	DW (kWh/mg)
Reactor plano de canal abierto (este trabajo)	Fotólisis	7					6,87x10 ⁻⁰²	2,92x10 ⁻⁰⁴
	Fotólisis/H ₂ O ₂	3	55,56		19,62	0,011	2,70x10 ⁻⁰³	3,15x10 ⁻⁰⁵
	Foto-Fenton	3	55,56	0,48			4,70x10 ⁻⁰⁴	2,84x10 ⁻⁰⁵
Reactor tubular con irradiación multidireccional ³¹	Fotólisis	8					114,95	5,07x10 ⁻⁰¹
	Fotólisis/H ₂ O ₂	2,6	41,70		1,50	0,45	1,55	1,70x10 ⁻⁰²
	Foto-Fenton	2,6	41,70	0,48			2,5x10 ⁻⁰¹	1,50x10 ⁻⁰²

Se observa como el proceso de degradación del paracetamol en el reactor plano de canal abierto posee una buena eficiencia energética. El mejor valor de EE/O fue de 4,70x10⁻⁰⁴ kWh/L de disolución tratada y DW fue de 2,84x10⁻⁰⁵ kWh/mg de paracetamol degradado, correspondientes al proceso de foto-Fenton con una concentración de FeSO₄ de 0,48 mmol/L y de H₂O₂ de 55,56 mmol/L. Estos resultados superan a los obtenidos por González Labrada en un reactor tubular con irradiación multidireccional,³¹ lo que se puede explicar por el cambio a escala de banco. Se debe destacar, que, al utilizar la radiación solar, los costos de explotación podrían ser menores ya que se emplea una fuente

natural y renovable de energía, aunque se debe tener en cuenta el inconveniente del uso de las tecnologías solares relacionado con el carácter cíclico de su empleo según la secuencia de los días y las noches.

CONCLUSIONES

Al estudiar la fotólisis del paracetamol con radiación UV en un reactor plano de canal abierto se observó que la degradación del fármaco disminuye con el aumento del volumen de líquido en el reactor por la absorción de la radiación UV por la masa de agua. La fotólisis del paracetamol con radiación UV artificial fue baja (9 % a las 6 horas de reacción), sin embargo, el proceso se intensifica al adicionar H₂O₂, lo que permite alcanzar más del 90 % de degradación para concentraciones de H₂O₂ superiores a cuatro veces la estequiometría de la reacción de oxidación en el mismo tiempo. Los mejores valores de degradación del fármaco, en el intervalo estudiado, se obtuvieron para el proceso foto-Fenton con radiación UV artificial y solar, con un 100 % de degradación a los 15 min de reacción en ambos casos. Para concentraciones de FeSO₄ de 0,48 mmol/L y de H₂O₂ de 55,56 mmol/L se obtienen valores de mineralización a las 4 horas de 85 y 42,4 % para la radiación UV artificial y solar, respectivamente. Además, se demostró que la degradación del paracetamol en el reactor plano de canal abierto es eficiente energéticamente según los criterios estudiados, con valores de los indicadores EE/O de $4,70 \cdot 10^{-04}$ kWh/L de disolución tratada y de DW de $2,84 \cdot 10^{-05}$ kWh/mg de paracetamol degradado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Domènech X, Jardim WF, Litter MI. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes en *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, La Plata, Gráfica 12 y 50, 2001:3-25.
2. Weinberg J. Guía para las ONG sobre los contaminantes orgánicos persistentes. Marco para las medidas de protección de la salud humana y el medio ambiente de los contaminantes orgánicos persistentes. 2009.
3. Yang L, Yu LE, Ray M B. Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms. *Environ Sci Technol*. 2009; 43:320-5.
4. Bound JP, Voulvoulis N. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Res*. 2006; 40:2885-92.
5. Gómez J, Petrovic M, Fernández-Alba A, Barceló D. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *J Chromat A.*, 2006; 1114:224-33.
6. Kinney CA, Furlong ET, Zaugg SD, Burkhardt MR, Werner SL, Cahill JD. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environ Sci Technol*. 2006; 40:7207-15.
7. Thomas K, Dye C, Schlabach M, Langford K. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *J Environ Monit*. 2007; 9:1410-8.
8. Al-Rifai J, Gabelish C, Schafer A. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere*. 2007; 69:803-15.
9. Yu J, Bouwer E, Coelhan M. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricult Water Manag*. 2006; 86:72-80.
10. Joss A, Zabczynski S, Gobel A, Hoffman B, Löffler D, Mcardell C, *et al*. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res*. 2006; 40:1686-96.
11. Sang K, Jaewon C, In K, Brett V, Shane S. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res*. 2007; 41:1013-21.
12. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int*. 2009; 35:402-17.
13. Rosario Ortíz FL, Wert EC, Snyder SA. Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Res*. 2010; 44:1440-8.
14. Ziylan A, Ince NH. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J Hazard Mat*. 2011; 187:24–36.
15. Li W, Nanaboina V, Zhou Q, Korshin GV. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. *Water Res*. 2012; 46:403-12.
16. Glaze WH, Kang JW, Chapin DH. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci Eng*. 1987; 9(4):335-52.
17. Abreu Zamora MA. Concepción y construcción de una instalación experimental para el estudio del tratamiento de aguas residuales con radiación ultravioleta. [Tesis en opción del título de Ingeniero en Tecnologías Nucleares

- y Energéticas]. La Habana, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas; julio; 2012.
18. Harris DC. Análisis químico cuantitativo. Grupo Editorial Iberoamérica:1992: p.898.
 19. Quesada Peñate I, Julcour Lebigre C, Jáuregui Haza U, Wilhelm AM, Delmas H. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason Sonochem.* 2009; 16:610-6.
 20. Abreu Zamora MA. Caracterización hidrodinámica y evaluación de un reactor plano de canal abierto para la degradación del paracetamol en aguas residuales por radiación ultravioleta. [Tesis en opción del título de Máster en Ingeniería en Instalaciones Energéticas y Nucleares]. La Habana, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas; julio; 2014.
 21. Badawy MI, Wahaab RA, El-Kalliny AS. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *J Hazard Mat.* 2009; 167:567-74.
 22. Bolton JR, Cater SR. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction. In *Surface and Aquatic Environmental Photochemistry.* 1994:467-490.
 23. González López D. Caracterización hidrodinámica de un reactor plano de canal abierto por la técnica de trazador radioactivo. [Tesis en opción del título de Ingeniero en Tecnologías Nucleares y Energéticas]. La Habana, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas; julio; 2013.
 24. Yanxiang L, Kun W, Nansheng D, Feng W. Photodegradation of paracetamol in montmorillonite KSF suspension. *React Kinet Mech Catal.* 2010; 99:493-502.
 25. Aguilar CA, Montalvo C, Ceron JG, Moctezuma E. Photocatalytic degradation of acetaminophen. *Int J Environ Res.* 2011; 5:1071-8.
 26. Koshy KT, Lach JI. Stability of aqueous solution of N-acetyl-p-aminophenol. *J Pharm Sci.* 1961; 50:113-8.
 27. Im JK, Boateng LK, Flora JRV, Her N, Zoh KD, Son A, *et al.* Enhanced ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of powdered activated carbon and biochar adsorbents. *Separ Purif Techn.* 2014; 123:96-105.
 28. Fatta Kassinos D, Vasquez MI, Kümmerer K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere.* 2011; 85:693-709.
 29. Arredondo Valdez HC, García Jiménez G, Gutiérrez Granados S, Ponce de León C. Degradation of paracetamol by advanced oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃. *Chemosphere.* 2012; 89:1195-201.
 30. Sirés I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ Sci Pollut Res.* 2014; 21:8336-67.
 31. González Labrada K. Sonólisis y fotólisis de paracetamol en aguas residuales. [Tesis en opción del título de Máster en Ingeniería Ambiental]. La Habana, Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echeverría”; mayo; 2013.
 32. Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, Vogna D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Res.* 2003; 37:993-1004.
 33. Dalmázio I, Alves TMA, Augusti R. An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO₂/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *J Braz Chem Soc.* 2008; 19:81-8.
 34. Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* 2008; 42:3480-8.
 35. Jagannathan M, Grieser F, Ashokkumar M. Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO₂ and Fe³⁺. *Sep Purif Techn.* 2013; 103:114-118.
 36. Su CC, Cada J, Dalida CA, Lu MC. Effect of UV light on acetaminophen degradation in the electro-Fenton process. *Sep Purif Techn.* 2013; 120:43-51.
 37. Neamtu M, Bobu M, Kettrup A, Siminiceanu I. Ozone photolysis of paracetamol in aqueous solution. *J Environ Sci Health A.* 2013;48:1264-71.
 38. Panorel I, Preis S, Kornev I, Hatakka H, Louhi-Kultanen M. Oxidation of aqueous paracetamol by pulsed corona discharge. *Ozone Sci Eng.* 2013; 35:116-24.
 39. Villaroel E, Silva Agredo J, Petrier C, Taborda G, Torres Palma RA. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix. *Ultrason Sonochem.* 2014; 21:763-9.
 40. Cruz González G, González Labrada K, Milián Rodríguez Y, Quesada Peñate I, Colín Luna JA, Ramírez Muñoz J, *et al.* Enhancement of paracetamol degradation by sono-Fenton process. *Int J Chem Mat Environ Res.* 2015;

2(4):37-45.

41. Quesada Peñate I, Julcour Lebige C, Jáuregui Haza U, Wilhelm AM, Delmas H. Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption-catalytic wet air oxidation on activated carbons. *J Hazard Mat.* 2012; 221-222:131-8.
42. Im JK, Heo J, Boateng LK, Her N, Flora JRV, Yoon J, *et al.* Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mat.* 2013; 254:284–92.