



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO.

FACULTAD DE QUÍMICA.

**“TRATAMIENTO DEL N-(4-hidroxifenil) acetamida EN
SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE FOTOELECTROXIDACIÓN
CON UNA CONFIGURACIÓN DDB-Fe Y DDB-Cu”.**

TESIS.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO.

PRESENTA:

ANA GABRIELA SIERRA SÁNCHEZ.

DIRIGIDO POR:

DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ.

M. en C. A. MONSERRAT CASTAÑEDA JUÁREZ.

TOLUCA DE LERDO; 29 DE MAYO DE 2018.





8.8 Asignación de Jurado para la Evaluación Profesional
Procedimiento de Evaluación Profesional
Facultad de Química
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación Profesional

Versión: 1

Fecha: 19/10/2016

Toluca, Méx., 18 de mayo de 2018

**A QUIEN CORRESPONDA
P R E S E N T E**

Sirva este medio para enviarle un cordial saludo, y hacer de su conocimiento que ha sido nombrado integrante del sínodo para la evaluación profesional del trabajo:

Opción	Tesis		
Nombre del trabajo para evaluación profesional	"Tratamiento del N-(4-hidroxifenil) acetamida en solución acuosa mediante fotoelectrooxidación utilizando una configuración DDB-Fe y DDB-Cu"		
Nombre del pasante	Ana Gabriela Sierra Sánchez		
Licenciatura	Químico	N° de cuenta	1013210
Fecha del examen	Martes 29 de Mayo de 2018	Hora	12:00 hrs.

De acuerdo a la siguiente estructura del:

Jurado para la Evaluación Profesional

CARGO	GRADO ACADÉMICO Y NOMBRE	FIRMA DE ENTERADO
PROPIETARIO	Dra. Ivonne Linares Hernández	
PROPIETARIO	Dra. Patricia Balderas Hernández	
PROPIETARIO	Dr. Jorge Javier Ramirez Garcia	
SUPLENTE	Dra. Gabriela Roa Morales	

Por lo que solicito a usted ratifique su asistencia, de no acudir favor de avisar con dos días de anticipación, en términos del artículo 105 y 106 del Reglamento de Evaluación Profesional; cabe hacer mención que los integrantes del sínodo deberán estar 15 minutos antes de la hora indicada, con la finalidad de iniciar puntualmente.

Sabedor de su compromiso institucional, le reitero la consideración de mi estima.

**ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

"2018, Año del 190 Aniversario de la Universidad Autónoma del Estado de México"

Dra. GUADALUPE MIRELLA MAYA LÓPEZ
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE
EVALUACIÓN PROFESIONAL



U.A.E.M.
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE
EVALUACIÓN PROFESIONAL

Firma de Enterado del Sustentante

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Calidad del Agua del Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), a través del proyecto 4482/2018/CI, UAEMéx.

DEDICATORIAS

A Dios.

A mis padres, por su incondicional apoyo, confianza, amor y por ser el pilar de mi vida.

A mis hermanos Toño y Lalo, por compartir alegrías, tristezas y cuidarme siempre.

A Pecas y Panchito, mis mejores amigos, quienes están conmigo en todo momento.

“La sabiduría suprema es tener sueños bastante grandes para no perderlos de vista mientras se persiguen”.

William Faulkner.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por mostrarme el camino a la superación.

A mis directoras de tesis, Dra. Ivonne Linares Hernández y M. en C. A. Monserrat

Castañeda Juárez, por brindarme su apoyo y confianza.

A la Dra. Verónica Martínez Miranda, quien me invitó a sumar al proyecto.

*A Eve Hernández (P), quien además de ser mi compañera en la licenciatura, es mi
mejor amiga.*

*A la Dra. Patricia Balderas Hernández y al Dr. Jorge J. Ramírez García por sus
recomendaciones y aportaciones al proyecto.*

*Al Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), particularmente al
Laboratorio de Calidad del agua por las facilidades otorgadas.*

*Al proyecto 4482/2018/CI: “Degradación de diclofenaco y paracetamol en sistemas
continuos mediante procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis, Foto
galvanofenton y Fotoelectrólisis)”, registrado ante la Secretaria de Investigación y
Estudios Avanzados.*

ÍNDICE GENERAL

	Página
<i>DEDICATORIAS</i>	<i>III</i>
<i>AGRADECIMIENTOS</i>	<i>IV</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>VII</i>
<i>Índice de Tablas</i>	<i>IX</i>
<i>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</i>	<i>X</i>
<i>GLOSARIO</i>	<i>XI</i>
<i>RESUMEN</i>	<i>XII</i>
<i>INTRODUCCIÓN</i>	<i>XIII</i>
1. <i>MARCO TEÓRICO</i>	- 1 -
1.1. Acetaminofén (Paracetamol).....	- 4 -
1.1.1. Impacto ambiental	- 5 -
1.2. Sistemas de tratamiento.....	- 7 -
1.2.1. Tratamiento preliminar.....	- 7 -
1.2.2. Tratamiento primario.....	- 7 -
1.2.3. Tratamiento secundario	- 8 -
1.2.4. Tratamiento terciario.....	- 8 -
1.3. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).....	- 10 -
1.3.1. Clasificación de los POAs.....	- 12 -
1.4. Electrooxidación	- 15 -
1.4.1. Celda electrolítica	- 18 -
1.5. Fotoelectrooxidación	- 19 -
1.5.1. DDB.....	- 20 -
1.5.2. Electrodo de hierro	- 20 -
1.5.3. Electrodo de cobre	- 21 -
1.6. Procesos terciarios empleados para la remoción de paracetamol	- 21 -
2. <i>JUSTIFICACIÓN</i>	- 24 -
3. <i>HIPÓTESIS</i>	- 25 -
4. <i>OBJETIVOS</i>	- 25 -
4.1. General	- 25 -

4.2. Específicos.....	- 25 -
5. <i>METODOLOGÍA</i>	- 26 -
5.1. Preparación de soluciones acuosas de N-(4-hidroxifenil) acetamida	- 26 -
5.2. Métodos de análisis.....	- 26 -
5.2.1. Espectrofotometría UV-Vis	- 27 -
5.2.2. Espectrofotometría de Infrarrojo (FT-IR)	- 27 -
5.2.3. Espectroscopia de Fluorescencia	- 28 -
5.3. Tratamiento de electrooxidación	- 28 -
5.3.1. Monitoreo del proceso de electrooxidación	- 30 -
5.3.2. Diseño factorial 2 ³ para la electrooxidación de ACT en solución acuosa	- 30 -
5.4. Tratamiento de fotoelectrooxidación	- 32 -
6. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	- 34 -
6.1. Caracterización de las soluciones acuosas.....	- 34 -
6.1.1. Espectrofotometría de Infrarrojo (FTIR)	- 35 -
6.1.2. Espectroscopia de Fluorescencia	- 37 -
6.2. Tratamiento de electrooxidación	- 39 -
6.2.1. Efecto de la intensidad de corriente.....	- 41 -
6.2.2. Efecto de la presencia de luz UV	- 43 -
6.2.3. Efecto de la configuración eléctrica	- 44 -
6.3. Algoritmo de Yates	- 46 -
6.4. Tratamiento de fotoelectrooxidación	- 47 -
6.4.1. Espectroscopia de fluorescencia después de la fotoelectrooxidación	- 52 -
6.4.2. FT-IR después de la fotoelectrooxidación.....	- 56 -
6.5. Estudio cinético para la degradación del N-(4-hidroxifenil) acetamida	- 57 -
6.6. Mecanismo de reacción	- 59 -
6.7. Eficiencia de Corriente Instantánea (ECI)	- 61 -
7. <i>CONCLUSIONES</i>	- 62 -
9. <i>ANEXOS</i>	- 64 -
10. <i>REFERENCIAS</i>	- 67 -

Índice de Figuras

	Página
Figura 1. Fuentes, distribución y destinos de productos farmacéuticos en el medio.....	4 -
Figura 2. Estructura química del paracetamol	5 -
Figura 3. Concentraciones reportadas de ACT en influentes y efluentes de PTAR y en aguas naturales.....	6 -
Figura 4. Proceso de oxidación de compuestos orgánicos propuesto por Comninellis.....	16 -
Figura 5. Esquema del sistema de electrooxidación en una celda electrolítica	19 -
Figura 6. Metodología general.	26 -
Figura 7. Celda electrolítica empleada para el proceso de electrooxidación.	29 -
Figura 8. Celda electrolítica empleada para el proceso de fotoelectrooxidación.....	33 -
Figura 9. a) Barrido de paracetamol, b) Curva de calibración UV-Vis de paracetamol.	34 -
Figura 10. Espectro IR de paracetamol en estado sólido.	36 -
Figura 11. Espectro IR de paracetamol en solución acuosa (100 mg L ⁻¹).....	37 -
Figura 12. EEM-3D de paracetamol (28 mg L ⁻¹) antes del tratamiento electroquímico.	39 -
Figura 13. Cinéticas de tratamiento de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación empleando el diseño factorial 2 ³ [AL: ausencia de luz UV, PL: presencia de luz UV].....	40 -
Figura 14. Cinéticas de tratamiento de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación empleando el diseño factorial 2 ³ [AL: ausencia de luz UV, PL: presencia de luz UV]: a) 0.5 A, b) 1.0 A.....	42 -
Figura 15. Cinéticas de tratamiento de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación empleando el diseño factorial 2 ³ : a) Presencia de luz UV, b) Ausencia de luz UV.	44 -
Figura 16. Cinéticas de tratamiento de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación empleando el diseño factorial 2 ³ [AL: ausencia de luz UV, PL: presencia de luz UV]: a) DDB-Cu, b) DDB-Fe.....	46 -
Figura 17. Cinéticas de tratamiento bajo las condiciones óptimas determinadas con el diseño factorial 2 ³ , para concentraciones iniciales de: a) 50 mg L ⁻¹ , b) 10 mg L ⁻¹	50 -
Figura 18. Espectros UV-Vis de ACT después del tratamiento de fotoelectrooxidación: a) 80 mg L ⁻¹ , b) 50 mg L ⁻¹ , c) 10 mg L ⁻¹	52 -
Figura 19. EEM-3D de paracetamol (concentración inicial de 10 mg L ⁻¹) después del tratamiento de fotoelectrooxidación.	54 -

Figura 20. EEM-3D de paracetamol (concentración inicial de 50 mg L ⁻¹) después del tratamiento de fotoelectrooxidación.	- 55 -
Figura 21. EEM-3D de paracetamol (concentración inicial de 80 mg L ⁻¹) después del tratamiento de fotoelectrooxidación.	- 56 -
Figura 22. Espectros IR de paracetamol después del tratamiento de fotoelectrooxidación para diferentes concentraciones de ACT.	- 57 -
Figura 23. Representación gráfica del modelo cinético de degradación de paracetamol en presencia y ausencia de luz UV.	- 58 -
Figura 24. Hidroxilación de paracetamol en o, m y p.	- 60 -
Figura 25. Mecanismos para la hidroxilación de paracetamol.	- 60 -
Figura 26. % de ECI en el proceso de fotoelectrooxidación a diferentes concentraciones iniciales.	- 61 -
Figura 27. Curva de calibración de COT para ACT (10-100 mg L ⁻¹).	- 64 -
Figura 28. Curva de calibración de DQO para ACT (10-100 mg L ⁻¹).	- 64 -

Índice de Tablas

	Página
Tabla 1. Fármacos frecuentemente detectados en agua	- 3 -
Tabla 2. Características fisicoquímicas del Acetaminofén	- 5 -
Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes	- 11 -
Tabla 4. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POAs)	- 12 -
Tabla 5. Electrodo activos y no activos	- 17 -
Tabla 6. Características fisicoquímicas del hierro	- 20 -
Tabla 7. Características fisicoquímicas del cobre	- 21 -
Tabla 8. Estado del arte de las tecnologías usadas para eliminar paracetamol del agua .	- 22 -
Tabla 9. Normas mexicanas o métodos establecidos para la caracterización del ACT.....	- 27 -
Tabla 10. Factores y niveles asociados al diseño 2 ³	- 30 -
Tabla 11. Matriz de diseño	- 31 -
Tabla 12. Signos algebraicos para los efectos del diseño 2 ³	- 31 -
Tabla 13. Elementos del Algoritmo de Yates para un diseño 2 ³	- 32 -
Tabla 14. Caracterización de las soluciones acuosas de ACT.....	- 35 -
Tabla 15. IBDs utilizados para caracterizar aguas residuales.....	- 35 -
Tabla 16. Principales bandas asociadas a grupos funcionales (Figura 10).....	- 36 -
Tabla 17. Principales bandas asociadas a grupos funcionales (Figura 11).....	- 37 -
Tabla 18. Propiedades de fluorescencia de los picos del paracetamol.	- 38 -
Tabla 19. Tratamiento de electrooxidación.	- 40 -
Tabla 20. Efecto de la intensidad de corriente.	- 42 -
Tabla 21. Efecto de la presencia de luz UV.	- 44 -
Tabla 22. Efecto de la configuración electródica.....	- 45 -
Tabla 23. Efecto sinérgico de las variables: Algoritmo de Yates.....	- 47 -
Tabla 24. Parámetros finales de las diferentes concentraciones.	- 48 -
Tabla 25. Propiedades de fluorescencia de los picos del paracetamol.	- 53 -
Tabla 26. Modelo cinético para la degradación de ACT.....	- 58 -

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

A	Amperes
ACT	Acetaminofén
AL	Ausencia de Luz UV
CA	Carbón Activado
COT	Carbono Orgánico Total
CT	Carbono Total
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
COSVs	Compuestos Orgánicos Semivolátiles
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días
DCI	Denominación Común Internacional
DDB	Diamante Dopado con Boro
DQO	Demanda Química de Oxígeno
E ⁰	Potencial redox en condiciones estándar (V)
ECI	Eficiencia de Corriente Instantánea
EEH	Electrodo Estándar de Hidrógeno
EEM-3D	Matrices de Excitación-Emisión en 3D
FPCP	Fármacos y Productos de Cuidado Personal
FT-IR	Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier
IBD	Índice de Biodegradabilidad
IF	Intensidad de Fluorescencia
J	Densidad de corriente
λ_{em}	Longitud de emisión
λ_{exc}	Longitud de excitación
OA	Oxidación Anódica
HO•	Radical hidroxilo
PL	Presencia de Luz UV
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
UAF	Unidades Arbitrarias de Fluorescencia
UV-Vis	Espectrofotometría Ultravioleta-Visible
UV	Ultravioleta
V	Volts

GLOSARIO

<i>Compuesto emergente:</i>	Compuesto que se vierte en el agua y que no está regulado.
<i>Compuesto recalcitrante:</i>	Compuesto resistente a la biodegradación.
<i>DQO particulada:</i>	Fracción de DQO que se mezcla con la biomasa, sedimentando con ella; responsable del aumento de la concentración de sólidos suspendidos.
<i>DQO soluble:</i>	Fracción de DQO que sale del efluente junto a los sólidos suspendidos.
<i>Efluente:</i>	Caudal de aguas residuales que sale de la última unidad de tratamiento.
<i>Eutroficación:</i>	Proceso natural y/o antropogénico que consiste en el enriquecimiento de las aguas con nutrientes, a un ritmo tal que no puede ser compensado por la mineralización total.
<i>IBD:</i>	(DBO ₅ /DQO) es la relación entre la capacidad biológica y química de degradación de un agua.
<i>Influente:</i>	Caudal que ingresa a la primera unidad de tratamiento.
<i>Mineralización:</i>	Degradación completa de un compuesto a sus constituyentes minerales, en donde el carbono orgánico es oxidado hasta CO ₂ .
<i>Refractario:</i>	Cuerpo que resiste altas temperaturas sin cambiar de estado, ni descomponerse.
<i>Sólidos fijos:</i>	Residuo de los sólidos totales, disueltos o suspendidos, después de llevar una muestra a sequedad durante un tiempo determinado a 550 °C.
<i>Sólidos sedimentables:</i>	Materia que se deposita por acción de la gravedad en el fondo de cualquier recipiente o cuerpo receptor que contenga agua.
<i>Sólidos suspendidos totales:</i>	Sólidos no solubles que representan la diferencia entre los sólidos totales y los sólidos totales disueltos.
<i>Sólidos totales:</i>	Cantidad de materia sólida que permanece como residuo, posterior a la evaporación del agua.
<i>Sólidos totales disueltos:</i>	Cantidad de materia sólida que permanece como residuo, posterior a la evaporación total de agua en una muestra a la cual no se le ha realizado ninguna separación de sólidos.
<i>Sólidos volátiles:</i>	Porción de la materia orgánica que puede eliminarse o volatilizarse cuando una materia orgánica se somete a una temperatura de 550 °C.
<i>Xenobióticos:</i>	Compuestos cuya estructura química en la naturaleza es poco frecuente o inexistente debido a que son sintetizados por el ser humano.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el tratamiento del N-(4-hidroxifenil) acetamida en solución acuosa mediante electrooxidación y fotoelectrooxidación. Para ello, se empleó una celda electroquímica en donde el tratamiento de soluciones acuosas de acetaminofén (ACT) a diferentes concentraciones dio lugar. Se planteó un diseño factorial 2^3 , analizando las variables de: intensidad de corriente (0.5 y 1.0 A), configuración electródica (DDB-Fe y DDB-Cu) y presencia o ausencia de luz UV. Se prepararon soluciones de acetaminofén de 10, 50 y 80 mg L⁻¹. La caracterización de las soluciones acuosas antes y después del tratamiento se realizó mediante FT-IR, UV-Vis, DQO, DBO₅, COT, CT y Fluorescencia. Con los resultados obtenidos de las ocho corridas del diseño 2^3 empleando la concentración más alta de ACT (80 mg L⁻¹), se determinaron las condiciones óptimas de operación, las cuales fueron: 1.0 A, configuración DDB-Fe y presencia de luz UV; bajo estas condiciones se obtuvo una remoción del 82.75 % de COT. Esto sustentado con la estimación del efecto calculado mediante el algoritmo de Yates.

El electrolito soporte fue NaCl (2.5 g L⁻¹) y el pH inicial de 5.5; el tiempo de tratamiento de 3 h y los tiempos de monitoreo de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos.

Las concentraciones de 50 y 10 mg L⁻¹ se trataron mediante fotoelectrooxidación, empleando una lámpara UV de onda corta (254 nm) y en las condiciones óptimas de operación previamente descritas, se obtuvo una mineralización de 77.16 % y 50.29 % de COT, respectivamente.

Finalmente se realizó el estudio cinético para la oxidación del N-(4-hidroxifenil) acetamida, se determinaron las constantes cinéticas y el tiempo de vida media en presencia y ausencia de luz UV ($k = 3.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 18.934 \text{ min}$; $k = 2.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 25.956 \text{ min}$, respectivamente); así como el posible mecanismo de degradación del mismo.

INTRODUCCIÓN

Los fármacos y productos de cuidado personal (FPCP) son compuestos xenobióticos que hacen referencia a cualquier producto utilizado para la salud personal o con fines cosméticos. Grandes cantidades de estos productos se utilizan anualmente y pueden causar alteración en el sistema endocrino y afectar el desarrollo de los organismos acuáticos y la vida silvestre (Lintelmann et al., 2003). En la actualidad, han sido detectados en aguas superficiales y subterráneas de todo el mundo y son clasificados como compuestos emergentes (Su et al., 2013a) ya que existe poca información sobre su impacto en el ambiente y su interferencia en los procesos de tratamiento biológico.

El acetaminofén (ACT, por sus siglas en inglés) es el principal componente de varios medicamentos antipiréticos y analgésicos ampliamente utilizados (De Luna et al., 2013b), cuya sobredosis causa daño hepático potencialmente mortal.

Debido a su estructura compleja, se han implementado diversas tecnologías para su tratamiento, dentro de estas se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), los cuales se basan en procesos fisicoquímicos que implican la generación y uso de especies transitorias potencialmente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. Los radicales hidroxilo son oxidantes no selectivos con un potencial redox elevado (2.8 V).

Debido a lo previamente expuesto, es necesario implementar estrategias que coadyuven a minimizar el impacto ambiental que ha generado la descarga de aguas residuales que contienen acetaminofén desarrollando nuevas tecnologías sustentables.

1. MARCO TEÓRICO

La presencia en el medio de nuevos compuestos xenobióticos es una consecuencia del uso de productos químicos en diferentes campos productivos y en la vida cotidiana. Los fármacos y productos de cuidado personal (FPCP) son ejemplo de ellos y hacen referencia a cualquier producto utilizado para la salud personal, con fines cosméticos o empleados por la agroindustria para promover el crecimiento o la salud del ganado. Cantidades importantes de estos productos se utilizan anualmente alrededor del mundo, y en concentraciones muy pequeñas algunos FPCP pueden causar la alteración en el sistema endocrino y afectar el desarrollo de los organismos acuáticos y la vida silvestre (Lintelmann et al., 2003).

FPCP han sido detectados en aguas superficiales y subterráneas de todo el mundo y han sido clasificados como compuestos emergentes (Su et al., 2013a) ya que existe poca información sobre su impacto en el ambiente y su interferencia en los procesos de tratamiento biológico.

Para tener mayor entendimiento de la terminología, es necesario puntualizar la definición de fármaco y medicamento, ya que en muchas ocasiones son tratados como iguales.

Fármaco (o principio activo) es toda sustancia de composición química exactamente conocida, capaz de producir efectos o cambios sobre una determinada propiedad fisiológica de quien lo consume.

En cambio, *medicamento* se refiere a la combinación de uno o más fármacos con otras sustancias farmacológicamente inactivas llamadas excipientes, las cuales sirven para dar volumen a la presentación farmacéutica y facilitar la producción, transporte, almacenamiento y administración de los fármacos. Los medicamentos se identifican por la denominación común internacional (DCI) o nombre genérico del fármaco que contienen, y mediante un nombre comercial o marca que escoge el fabricante (De Ahumada et al., 2002).

Los productos farmacéuticos en su mayoría se caracterizan por tener una estructura química compleja. De forma general son moléculas hidrofílicas, incluso pueden poseer más de un grupo funcional ionizable. Estos se consumen en grandes cantidades, pero de forma diferente en cada país. Se estima que el consumo global en el mundo entero es de 100 000 toneladas por año (Kümmerer, 2001).

Como consecuencia del gran consumo, en Europa son descargados (modificados o como metabolitos) en efluentes de aguas residuales (Andreozzi et al., 2003). La aparición de medicamentos en el ambiente se considera como el resultado de la eliminación parcial en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) y de la nula legislación que regule su presencia en aguas, ya que no existen máximos permisibles para la descarga de fármacos en las aguas residuales debido a la poca información sobre los efectos negativos que producen en el medio y la salud humana (Rivera et al., 2013).

Esta contaminación puede deberse en adición, a la emisión de los sitios de producción, a la eliminación directa de medicamentos excedentarios en los hogares y a la excreción después de la administración de medicamentos a humanos y animales, principalmente (Zwiener and Frimmel, 2000).

Como lo muestra la Tabla 1, se ha encontrado un alto número de antiinflamatorios, analgésicos, betabloqueantes, reguladores de lípidos, antibióticos, antiepilépticos y estupefacientes como contaminantes menores, generalmente con concentraciones $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$, en efluentes de PTAR, aguas superficiales y subterráneas e incluso en aguas potables.

Para entender cómo es que los productos farmacéuticos entran en el ambiente y se depositan en aguas residuales y cuerpos de agua, Kümmerer (2008) hace alusión a algunas de las rutas que siguen los medicamentos una vez que estos salen de las empresas farmacéuticas y los relaciona con los sectores económicos y sociales de los que derivan (Figura 1).

Tabla 1. Fármacos frecuentemente detectados en agua (Modificado de: Rivera et al., 2013).

<i>Grupo terapéutico</i>	<i>Ejemplos</i>
Antiinflamatorios y analgésicos	Paracetamol
	Ácido acetilsalicílico
	Ibuprofeno
	Diclofenaco
Antidepresivos	Benzodiazepinas
Antiepilépticos	Carbamazepina
Fármacos hipolipemiantes	Fibratos
β -bloqueadores	Atenolol
	Propranolol
	Metoprolol
Fármacos antiulcerosos y antihistamínicos	Ranitidina
	Famotidina
Antibióticos	Tetraciclinas
	Macrólidos
	β -lactamas
	Penicilinas
	Quinolonas
	Sulfonamidas
	Fluoroquinolonas
	Cloranfenicol
	Derivados de imidazol
Otras sustancias	Cocaína
	Barbitúricos
	Anfetaminas
	Opiáceos
	Heroína

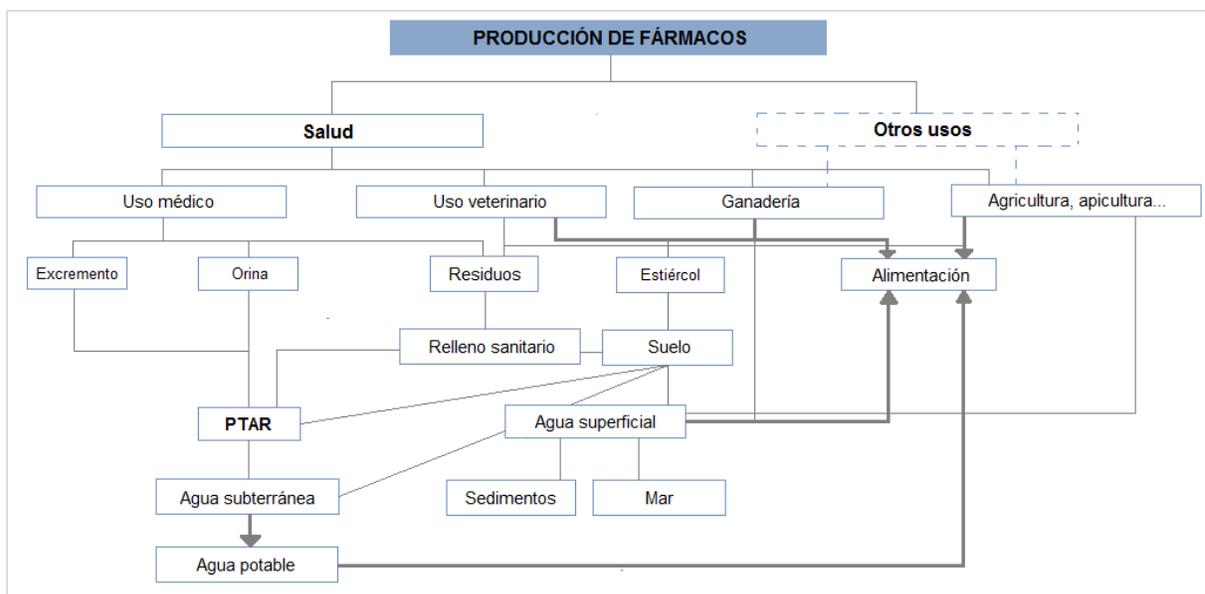


Figura 1. Fuentes, distribución y destinos de productos farmacéuticos en el medio (Modificado de: Kümmerer, 2008).

1.1. Acetaminofén (Paracetamol)

La acetanilida, introducida bajo el nombre Antifebrin en 1886, fue el primer derivado de la anilina con propiedades analgésicas y antipiréticas, pero debido a efectos tóxicos inaceptables, se solicitó la búsqueda de un medicamento inofensivo (Su et al., 2013b). El acetaminofén, más popularmente conocido como paracetamol [N-acetil-para-aminofenol o N-(4-hidroxifenil) acetamida] es el principal componente de varios medicamentos antipiréticos y analgésicos ampliamente utilizados (De Luna et al., 2013b), generalmente es seguro en dosis terapéuticas, pero la sobredosis aguda causa daño hepático potencialmente mortal.

De acuerdo con su estructura química, el ACT presenta una alta estabilidad debido a la presencia de un anillo aromático, amina secundaria y un grupo carbonilo, como lo muestra la Figura 2. En la Tabla 2 se enlistan algunas de las características fisicoquímicas del ACT.

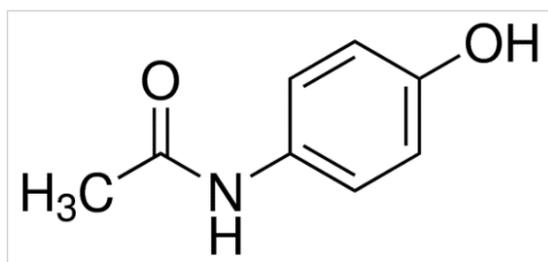


Figura 2. Estructura química del paracetamol (Vogna et al., 2002).

Tabla 2. Características fisicoquímicas del Acetaminofén (Modificado de: Sigma-Aldrich, 2018).

Nombre de la sustancia:	N-acetil-para-aminofenol, N-(4-hidroxifenil) acetamida
Sinónimos:	Acetaminofén, paracetamol
Número CAS:	103-90-2
Formula química:	C ₈ H ₉ NO ₂
Masa molar:	151.16 g mol ⁻¹
Estado físico:	Sólido
Densidad:	1.263 g cm ⁻³
Punto de fusión:	169 °C
Punto de ebullición:	500 °C
Solubilidad en agua:	12.78 mg mL ⁻¹ (20 °C).
pKa:	9.5

1.1.1. Impacto ambiental

Las moléculas de ACT se han detectado en los efluentes de las PTAR, y tanto en la superficie como en agua potable, aunado a que permanecen en cuerpos de agua sin degradación durante 15 días (Lin and Tsai, 2009).

La Figura 3 esquematiza los hallazgos en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales europeas con una concentración de 6-11.3 ppb (Rabiet et al., 2006). En influentes de PTAR se detectaron 6.8 ppb en Corea, 8.6 ppb en Tailandia y más de 150 ppb en EE. UU. (Wu et al., 2012). Más recientemente se han reportado

concentraciones de 10 ppb en aguas naturales en EE. UU y más de 65 ppb en el río Tyne, Reino Unido (Roberts and Thomas, 2006).

Por otro lado, cabe señalar que alrededor del 58-68% del paracetamol se excreta del cuerpo durante el uso terapéutico (Su et al., 2013a), dado que el 5-15% es absorbido por el cuerpo; y la porción restante se excreta en la orina como ACT inalterado y/o compuestos intermedios (Oliver et al., 2007).

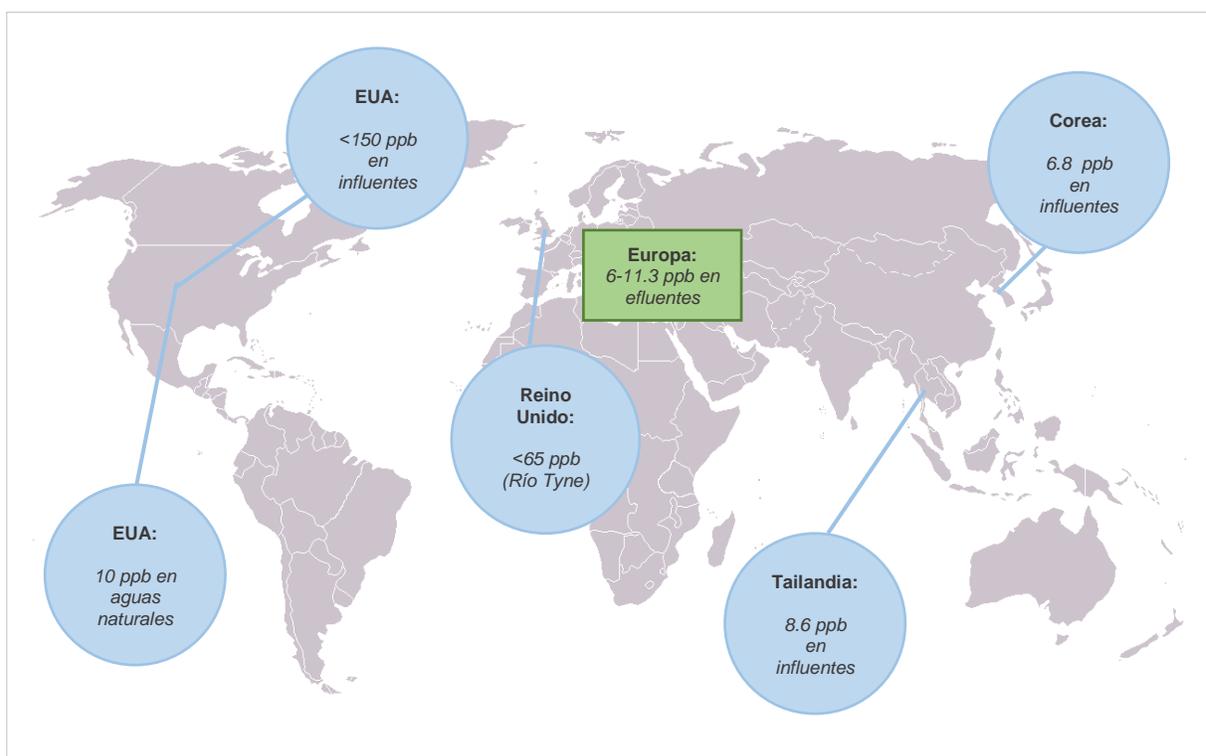


Figura 3. Concentraciones reportadas de ACT en influentes y efluentes de PTAR y en aguas naturales [Modificado de: Rabiet et al. (2006); Roberts and Thomas, (2006); Wu et al. (2012)].

Aunque no existen pruebas de que bajas concentraciones de ACT en aguas naturales (ríos, lagos, lagunas) tengan efectos adversos para la salud, pueden producir efectos tóxicos para los organismos acuáticos y el desarrollo de cepas bacterianas multirresistentes (Balcioglu and Ötker, 2003). Teniendo en cuenta los posibles impactos de los productos farmacéuticos, para este estudio particularmente del paracetamol, se recomienda su eliminación de las aguas residuales antes del vertido.

1.2. Sistemas de tratamiento

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales son un conjunto integrado de operaciones y procesos físicos, químicos y biológicos, que se utilizan con la finalidad de depurar las aguas residuales hasta un nivel tal que permita alcanzar la calidad requerida para su disposición final, o su aprovechamiento mediante la reutilización (López, 2017).

La complejidad de los sistemas de tratamiento está en función de los objetivos que se establezcan para el efluente resultante de dicho tratamiento. Teniendo en cuenta el gran número de operaciones y procesos disponibles para la depuración de las aguas residuales han sido clasificados como: preliminar o pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario o avanzado (López et al., 2017).

1.2.1. Tratamiento preliminar

Tiene como objetivo la retención de sólidos gruesos, arenas y sólidos finos con densidad mayor al agua con el fin de facilitar el tratamiento posterior. Son usuales el empleo de canales con rejas gruesas y finas, desarenadores, y en casos especiales se emplean tamices. Estas unidades son necesarias para evitar problemas por el paso de arena, basura, plásticos, etc., cuya presencia puede provocar inconvenientes de mantenimiento y funcionamiento de los equipos en diferentes procesos, operaciones y sistemas auxiliares.

1.2.2. Tratamiento primario

Esta etapa tiene como objetivo remover material en suspensión, excepto material coloidal o sustancias disueltas presentes en el agua. El tratamiento primario permite

remover entre el 60-70 % de sólidos suspendidos totales (SST) y hasta un 30% de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅) presente en el agua residual.

Los principales dispositivos para este tratamiento son los tanques de sedimentación primaria, tanques de flotación, lagunas primarias y lagunas de estabilización.

1.2.3. Tratamiento secundario

El tratamiento secundario más común son los procesos biológicos de lodos activados en los que predominan las reacciones bioquímicas generadas por microorganismos que logran remociones de entre el 50% y el 95% de la DBO₅. Los sistemas más empleados son:

- a. Biofiltros o filtración biológica, filtros percoladores, filtros rotatorios o biodiscos.
- b. Lodos activados, entre los que se encuentran los convencionales y los de aireación extendida.
- c. Lagunas de estabilización de tipo facultativa y aireada.

1.2.4. Tratamiento terciario

El tratamiento terciario tiene como objetivo principal la remoción de nutrientes como nitrógeno y fósforo para evitar la eutrofización o crecimiento de algas en lagos, lagunas o cuerpos de agua de baja circulación, ya que ello puede provocar el consumo de oxígeno disuelto con los consecuentes impactos sobre la vida acuática del cuerpo de agua receptor (SINIA, s.f.).

Dentro de los procesos terciarios o avanzados se encuentran: la desinfección, ozonación, ósmosis inversa, coagulación-floculación, adsorción, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), entre otros. A continuación, se abordan brevemente algunos de ellos.

- a) *Desinfección*. Se refiere a la extracción, desactivación o eliminación de los microorganismos patógenos que existen en el agua mediante agentes químicos (cloro, permanganato de potasio, alcoholes, sales cuaternarias de amonio, entre otros) y/o físicos (luz UV, radiación electromagnética, radiación gamma, entre otros). Estos agentes también eliminan contaminantes orgánicos que son nutrientes para los microorganismos (Kahrs, 1995).
- b) *Cloración*. Consiste en utilizar cloro o alguno de sus derivados, principalmente en el control de los agentes patógenos presentes en el agua. El uso de cloro presenta la gran ventaja de su bajo costo (Li and Zhang, 2012), pero puede dar lugar a la formación de subproductos como los halometanos. La cloración es el procedimiento químico más utilizado para desinfectar el agua.
- c) *Ozonación*. El ozono es uno de los oxidantes más poderosos ($E^0 = 2.07 \text{ V}$). La reacción del ozono en el agua se realiza bajo dos mecanismos: en forma directa, ya que debido a su triple valencia, es capaz de oxidar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos en forma lenta; o en forma rápida, por la formación del radical hidroxilo, agente oxidante de mayor poder que el mismo ozono, por lo que se le utiliza para oxidar los constituyentes indeseables del agua y en la desinfección (Wang and Wang, 2016).
- d) *Coagulación-Floculación*. Proceso que consiste en añadir al agua agentes químicos con el objetivo de favorecer la sedimentación de materia coloidal no sedimentable (algunas formas de materia orgánica y sustancias inorgánicas) o aumentar la rapidez de sedimentación por la formación de flóculos, los cuales se pueden eliminar por filtración (Zayas et al., 2007). La eliminación de estas partículas puede realizarse mediante la adición de coagulantes (alúmina, cloruro férrico, sulfato ferroso o férrico, entre otros) que logran la desestabilización de la partícula coloidal, la cual está cargada eléctricamente y presenta una doble capa que le da estabilidad al sistema (Cabrera et al., 2009).

- e) *Adsorción*. La adsorción es el fenómeno general basado en un proceso químico o físico, resultante de la interacción entre un sólido (adsorbente) y un gas/líquido (adsorbato) (Yeo et al., 2012). Es una técnica utilizada para la eliminación de bajas concentraciones de contaminantes orgánicos provenientes de grandes volúmenes de agua potable, aguas residuales y soluciones acuosas (Hamdaouia and Naffrechoux, 2007).

1.3. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

Los POAs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente determinado por Glaze et al., (1987) quienes adicionalmente especificaron los POAs como procesos que implican la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•).

Los radicales hidroxilo son poderosos oxidantes no selectivos con un potencial oxidante mayor que el del peróxido de hidrógeno y que el del ozono, como lo indica la Tabla 3. Estas especies químicas son altamente energéticas y reactivas, desapareciendo tan rápido como se forman (De Luna et al., 2013b). La reacción de los radicales hidroxilo con los compuestos orgánicos puede resultar en la mineralización completa, generando productos simples e inofensivos. La concentración de los radicales hidroxilo producidos y la transferencia de masa de estas especies a las moléculas orgánicas determinan el porcentaje de degradación de los contaminantes (Mahamuni and Adewuyi, 2010).

Los POAs son útiles como pretratamiento para contaminantes resistentes a la biodegradación o como método de pos-tratamiento para lograr mejores condiciones de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Rodríguez et al., 2017).

A continuación se enlistan las ventajas de estas tecnologías sobre los métodos convencionales:

- a) Cambian de fase al contaminante y lo transforman químicamente.
- b) Usualmente no generan lodos, que a su vez requieren de un tratamiento posterior.
- c) Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (hasta ppb).
- d) Ideales para disminuir la concentración de compuestos formados en los pretratamientos.
- e) En muchos casos consumen menos energía que otros métodos.
- f) Transforman y destruyen químicamente al contaminante hasta la mineralización completa. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- g) Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- h) No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- i) Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- j) Evitan la formación de compuesto tóxicos residuales que pueden ocasionar efectos sobre la salud, como el cloro (Litter, 2005).

Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Forero et al., 2005).

Especie	E° (V, 25 °C)*	Especie	E° (V, 25 °C)*
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
Radical hidroxilo	2.80	Dióxido de cloro	1.57
Oxígeno atómico	2.42	Ácido hipocloroso	1.49
Ozono	2.07	Cloro	1.36
Peróxido de hidrógeno	1.78	Bromo	1.09
Radical perhidroxilo	1.70	Yodo	0.54

* Potenciales normales referidos al EEH.

1.3.1. Clasificación de los POAs

Los procesos de oxidación avanzada se clasifican en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Tabla 4), actualmente está disponible una amplia gama de POAs, las cuales se pueden emplear solos o combinados (entre ellos y con los tratamientos convencionales) [Bolton and Carter, 1994].

Tabla 4. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (POAs) [Modificado de: Bolton and Carter, 1994].

<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
Ozonación en medio alcalino ($O_3 / HO\bullet$)	Fotólisis en ultravioleta de vacío (UUV)
Ozonación con peróxido de hidrogeno (O_3 / H_2O_2)	UV / H_2O_2
Procesos Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2) y relacionados	Fotoelectro Fenton
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Electrooxidación	Fotocatálisis homogénea

1.3.1.1. Procesos no fotoquímicos

a) *Ozonación en medio alcalino ($O_3 / HO\bullet$)*

La ozonación se realiza en medio alcalino para aumentar la velocidad de descomposición del ozono, incrementando así la velocidad de generación de radicales hidroxilo. Actualmente, este proceso es empleado para la eliminación de contaminantes emergentes (Wang and Wang, 2016).

b) *Ozonación con peróxido de hidrogeno (O_3 / H_2O_2)*

La ozonación transforma los contaminantes en compuestos más simples. La adición de peróxido de hidrógeno (Litter, 2005) pretende combinar la oxidación directa (y

selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO• con los compuestos orgánicos. Se pueden tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb).

c) Proceso Fenton

El proceso Fenton se conoce desde hace más de un siglo y es eficaz en el tratamiento de aguas residuales industriales. Se utiliza en el tratamiento de aguas con concentraciones de DQO de 100 a 5000 mg L⁻¹ y se ha empleado con éxito para eliminar una baja concentración de productos farmacéuticos (Su et al., 2013a). El proceso Fenton utiliza peróxido de hidrógeno e iones ferrosos para producir radicales hidroxilo, incluso a temperatura normal y presión atmosférica.

d) Radiólisis y tratamiento con haces de electrones

Este proceso de oxidación avanzada es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y semivolátiles (COVSS) en aguas subterráneas, residuales, potables y lixiviados. Ataca principalmente a compuestos difícilmente oxidables y atacables por HO•. Los compuestos pueden ser mineralizados o bien degradados a productos de menor peso molecular. El método no genera residuos, lodos u otros desechos que necesiten tratamiento posterior, ni compuestos tóxicos como las dioxinas (Domènech et al., s.f.).

1.3.1.2. Procesos fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos usados en el tratamiento de aguas, emplean radiación UV o UV-Vis para la generación de especies reactivas que pueden oxidar un amplio rango de compuestos orgánicos y presentan velocidades de reacción mayores que las

mismas tecnologías en ausencia de radiación, esto permite el ahorro de energía, reactivos y el uso de sistemas de reacción más compactos. Los procesos fotocatalíticos propician una degradación o transformación que da lugar a compuestos que pueden ser más o menos estables y/o tóxicos (Kümmerer, 2009).

a) Fotólisis en ultravioleta de vacío (UVV)

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que 190 nm. La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar (clorados y fluorados como ClCH_3) (López et al., 2000).

b) UV / H_2O_2

El uso de UV/peróxido de hidrógeno ofrece grandes ventajas: el oxidante es muy accesible y térmicamente estable. La eficacia de este método viene determinada de forma decisiva por la cantidad de radicales HO^\bullet producidos. Su número aumenta básicamente con la cantidad del material de partida y la intensidad de la radiación ultravioleta (Rodríguez et al., 2017). En contraposición, el método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por HO^\bullet .

c) Proceso fotoelectro Fenton

En el proceso electro Fenton (EF) se aplica corriente eléctrica para inducir la reducción de iones férricos a iones ferrosos en el cátodo; con irradiación ultravioleta (UV) se denomina proceso fotoelectro Fenton (FEF). La irradiación UV puede dar como resultado un aumento de la generación de radicales hidroxilo mediante la fotoreducción de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, que contiene las especies de Fe^{3+} (Blanco, 2012).

d) Fotocatálisis heterogénea

Proceso basado en la adsorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Aguilar et al., 2011).

e) Fotocatálisis homogénea

En este proceso interacciona la absorción de la radiación UV y/o la luz visible, con un catalizador y los substratos a degradar en una disolución acuosa. El proceso fotoquímico implica la generación de radicales hidroxilo que inician la oxidación y la degradación de los contaminantes orgánicos (Pignatello, 2006).

1.4. Electrooxidación

La oxidación anódica (OA), también llamada electrooxidación, es el más conocido de los POAs. Se clasifica como proceso de oxidación avanzado porque los electrones se transfieren al compuesto orgánico mediante la intervención de radicales hidroxilo generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua (El et al., 2012). La OA utiliza electrodos donde con la aplicación de corriente eléctrica se producen las siguientes reacciones (Ecuación 1 y 2):



La OA se puede dividir en dos categorías:

- 1) *Oxidación directa*, cuyo proceso de eliminación se basa en la oxidación directa del compuesto orgánico sobre el electrodo para evitar la pérdida de eficiencia por la descomposición del agua.
- 2) *Oxidación indirecta*, proceso en el que se generan oxidantes formados anódicamente (Cl_2 , hipoclorito, peróxido, ozono, reactivo de Fenton, peroxodisulfato) (Martínez et al., 2006)

Por otra parte, Comninellis (1994) ha propuesto un esquema donde da a conocer el curso de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos de acuerdo al tipo de material anódico [M] (Figura 4). Este esquema fue elaborado para explicar de una manera más clara el mecanismo de oxidación electroquímica mediante electrodos de óxidos metálicos, surgiendo así la clasificación del tipo de material anódico como “activos” y “no activos” (Tabla 5).

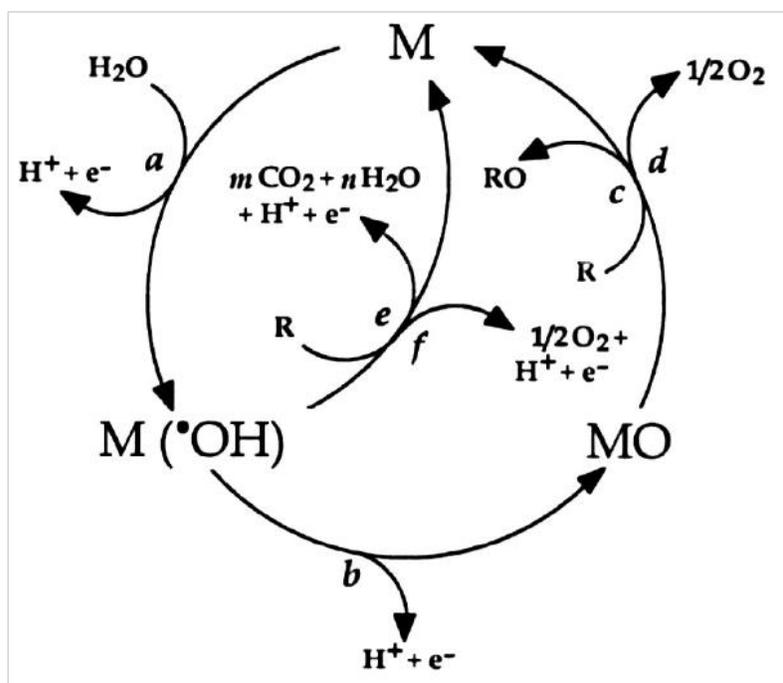


Figura 4. Proceso de oxidación de compuestos orgánicos propuesto por Comninellis (1994).

En el esquema presentado por Comninellis, los procesos de oxidación de compuestos orgánicos sobre electrodos “activos” (a, b, c, d) pueden generar:

- a) Ruptura del agua para producir radicales hidroxilo.
- b) Formación del óxido metálico superior.
- c) Oxidación parcial (selectiva) de los compuestos orgánicos, R, vía la formación del óxido metálico.
- d) Evolución de oxígeno a través de la descomposición química del óxido metálico.

Y sobre los “no activos” (e, f) se puede generar:

- e) Combustión de los compuestos orgánicos a través de los radicales hidroxilo.
- f) Evolución del oxígeno por la oxidación electroquímica de los radicales hidroxilo.

Tabla 5. Electrodos activos y no activos (Martínez et al., 2006).

<i>Electrodos activos</i>	<i>Electrodos no activos</i>
Tienen propiedades de actividad catalítica promoviendo la adsorción de reactivos y/o productos en la superficie del electrodo.	Los reactivos y los productos no interactúan fuertemente con la superficie del electrodo.
Ejemplos: electrodos de Pt, Fe, Cu, RuO ₂ , IrO ₂ .	Ejemplos: electrodos de PbO ₂ , SnO ₂ , DDB.

Un proceso electroquímico posee las siguientes características básicas:

1. Trabaja a presión atmosférica.
2. Temperatura inferior a 100 °C.
3. La velocidad de la reacción está dictada por la densidad de corriente (J) aplicada ($A\ m^{-2}$).
4. Sin intensidad de corriente la reacción o tratamiento se detiene.
5. Es fácil de automatizar.

La aplicación de la oxidación electroquímica al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos permite reducirlos, transformarlos o eliminarlos. Mediante la selección adecuada de los electrodos y del electrolito, se generan radicales con un poder oxidante superior al de cualquier sustancia química oxidante convencional, y dan lugar a la oxidación de la materia orgánica, dando como productos CO_2 y H_2O , o la conversión de los compuestos tóxicos a compuestos menos complejos (Patiño et al., 2012).

La principal ventaja de este tipo de proceso es evitar la introducción de reactivos en disolución. Además, otorga otras ventajas como versatilidad, compatibilidad ambiental, eficiencia en el uso de la energía, facilidad de automatización, y relación costo/beneficio (Cañizares, 2003).

El proceso de electrooxidación se lleva a cabo en una celda electrolítica, como se explica a continuación.

1.4.1. Celda electrolítica

En las celdas electroquímicas, pueden haber reacciones tanto espontáneas como no-espontáneas. En el primer caso, se les llama celdas voltaicas o galvánicas. Por otro lado, cuando la reacción no es espontánea sino que se debe de invertir energía, se les llama celdas electrolíticas.

Una celda electrolítica está compuesta por dos electrodos, uno denominado ánodo (+) y otro cátodo (-); estos son sumergidos en una solución (electrolito), la cual debe ser capaz de conducir la electricidad; además de una fuente de voltaje y un sistema de agitación (Figura 5).

Aunado a lo anterior, es común agregar iones que no sean partícipes en la reacción del electrodo conocidos como: “electrolito soporte” (Brillas and Sirés, 2015).

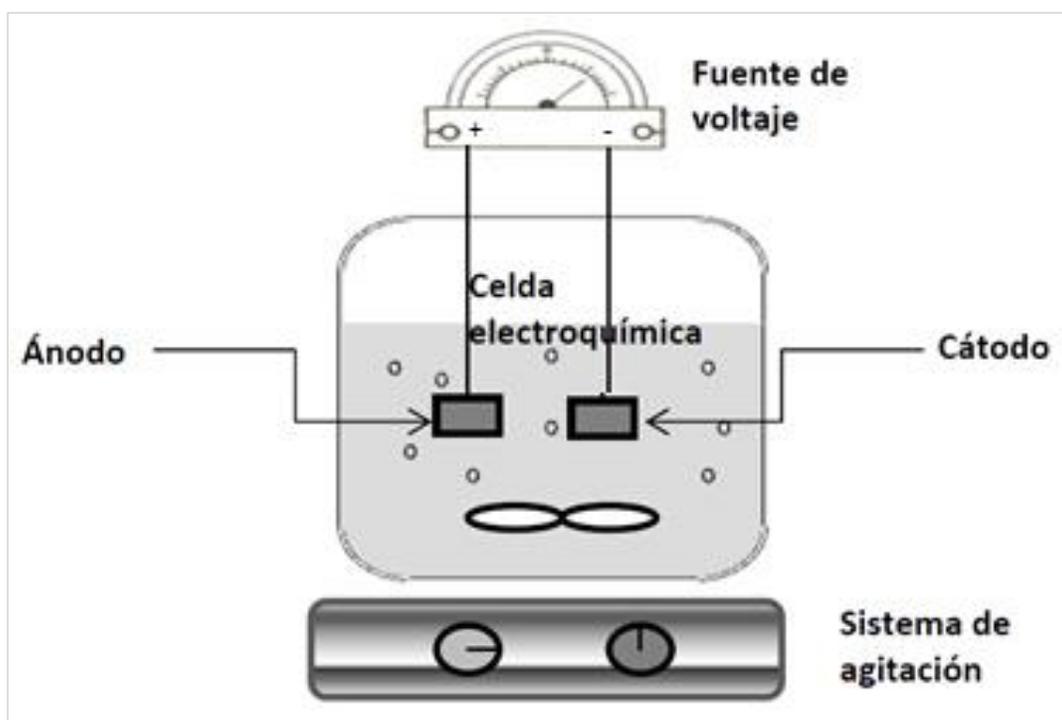


Figura 5. Esquema del sistema de electrooxidación en una celda electrolítica (Patiño et al., 2012).

1.5. Fotoelectrooxidación

Dentro de los procesos de oxidación avanzada se encuentra la fotoelectrooxidación, esta técnica contempla el uso de dos electrodos sobre los cuales incide la radiación UV. Estos procesos se llevan a cabo en celdas electrolíticas, que utilizan electrodos insolubles, generando los radicales hidroxilo que pueden ser complementados con la adición de H_2O_2 y catalizadores, los cuales incrementan el número de radicales hidroxilo (Bernardes, 2008).

En este estudio se realizará un tratamiento de fotoelectrooxidación para remover ACT, mediante dos configuraciones electródicas: DDB-Fe y DDB-Cu, por lo que se abordarán brevemente las características del ánodo de DDB y los cátodos metálicos.

1.5.1. DDB

Los electrodos de diamante dopado con boro (DDB) tienen una amplia estabilidad química (comparados con electrodos de carbón como grafito), tiempo de vida prolongado, alta dureza, estabilidad térmica y baja reactividad química que resulta en una amplia ventana de potencial para reducir u oxidar diferentes compuestos químicos. Además posee resistencia a la corrosión y baja capacidad de adsorción. Se considera como ánodo no activo que da lugar a la mineralización de contaminantes (Gandini et al., 2000). Posee una amplia gama de aplicaciones para la generación directa de radicales hidroxilo y peróxidos inorgánicos resultantes, tales como persulfato, perfosfato, percarbonato e hipoclorito (Sumi et al., 2012).

La oxidación anódica con DDB es un método adecuado para degradar los compuestos orgánicos hasta su mineralización total, como es el caso de las soluciones acuosas de paracetamol (Brillas et al., 2005).

1.5.2. Electrodo de hierro

El hierro es el elemento químico de símbolo Fe, perteneciente a la serie química de los metales de transición, el cual posee las características que describe la Tabla 6.

Tabla 6. Características fisicoquímicas del hierro (Rudolf, 1986).

Número atómico:	26	Edos. de oxidación:	2, 3 y 6	E° (V, 25 °C)*: -0.44 $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe^0$
Masa atómica (g mol ⁻¹):	55,847	Estado físico:	Sólido	
* Potencial normal referido al EEH.				

Este metal es un buen agente reductor, por lo cual es útil emplearlo en celdas electrolíticas también como cátodo.

1.5.3. Electrodo de cobre

El cobre es el elemento químico de símbolo Cu, perteneciente a la serie química de los metales de transición, el cual posee las características que describe la Tabla 7.

Tabla 7. Características fisicoquímicas del cobre (Rudolf, 1986).

Número atómico:	29	Edos. de oxidación:	1, 2, 3 y 4	E° (V, 25 °C)*: 0.337 $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu^0$
Masa atómica (g mol ⁻¹):	63.536	Estado físico:	Sólido	
* Potencial normal referido al EEH.				

1.6. Procesos terciarios empleados para la remoción de paracetamol

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los fármacos mayormente encontrados en cuerpos de agua y efluentes de PTAR de muchos países, es el paracetamol; por lo cual se ha puesto especial atención en encontrar un método que ayude eficazmente a la remoción del ACT, implique poca inversión monetaria, y el tiempo y condiciones de operación de las tecnologías aplicadas sean las óptimas.

En la Tabla 8, se enlistan algunas de los procesos terciarios que se han aplicado para la mineralización y degradación del ACT en solución acuosa. Al analizar la tabla es posible observar los procesos que han tenido mayor o menor éxito, esto relacionado con el porcentaje de remoción reportado por los diversos autores, todo ello en función de los parámetros que se toman en cuenta: pH, intensidad de corriente, concentración inicial, tiempo de tratamiento, tipo de electrodos, área de contacto de los electrodos, así como la distancia de separación entre los mismos; volumen de la muestra, concentración de reactivos añadidos, y más recientemente la aplicación de algún tipo de radiación electromagnética.

Tabla 8. Estado del arte de las tecnologías disponibles para eliminar paracetamol del agua.

Proceso	Condiciones de operación		% de remoción	Referencia
Adsorción con carbón activado (CA)	<p><i>Concentración inicial:</i> 120 mg L⁻¹. <i>pH:</i> 5.8. <i>Tiempo de tratamiento:</i> 6 h, excepto para el carbón comercial (24 h). <i>Dosis de carbón activado:</i> 10 mg/15 mL de solución. <i>Temperatura:</i> 30 °C. Todos los ensayos de adsorción de realizaron por triplicado. La concentración remanente fue analizada por espectrofotometría UV-Vis (243 nm).</p>	CA		Cabrita et al., 2010
		Desperdicios plásticos	60	
		Polvo de corcho	87	
		Semillas de melocotón	82	
		Comercial	74	
	Comercial, obtenido de madera	97		
Fotocatálisis heterogénea	<p><i>Concentración inicial:</i> 50 mg L⁻¹. <i>Volumen de la muestra:</i> 250 mL. <i>Tiempo de tratamiento:</i> 5 h. <i>TiO₂:</i> 2 g L⁻¹. Se utilizaron cuatro lámparas de luz UV de onda larga (365 nm). <i>Métodos analíticos empleados:</i> HPLC, COT y espectrofotometría UV-Vis (242 nm).</p>		97	Aguilar et al., 2011
Radiación gamma	<p><i>Concentración inicial:</i> 100 mg L⁻¹. <i>Volumen de muestra:</i> 300 mL. <i>pH:</i> 5.5. <i>Temperatura:</i> 30±2 °C. Presión atmosférica. Irradiador de fuente de ⁶⁰Co. <i>Dosis de radiación:</i> 5 Gy. Los experimentos se realizaron por triplicado. <i>Métodos analíticos empleados:</i> HPLC, COT y espectrofotometría UV-Vis.</p>		48.9	Cruz et al., 2016
Radiación gamma / H₂O₂	<p><i>Concentración de H₂O₂:</i> 41.7 mmol L⁻¹. *Se usó una solución de enfriamiento que contenía KI, Na₂SO₃ y NaOH (0.1 mol L⁻¹ cada uno) para detener las reacciones con oxidantes.</p>		95.2	
Radiación gamma / proceso Fenton	<p><i>Concentración de H₂O₂:</i> 13.9 mmol L⁻¹. <i>FeSO₄·7H₂O:</i> 2.3 mmol L⁻¹. <i>Dosis de radiación:</i> 5 kGy. *Se usó la misma solución.</p>		100	
Proceso foto electro Fenton	<p><i>Concentración inicial:</i> 5 mM. <i>Volumen de la muestra:</i> 4 L. <i>pH:</i> 3. <i>Tiempo de tratamiento:</i> 2 h. <i>Cátodo:</i> acero inoxidable. <i>Área:</i> 1531.5 cm². <i>Ánodo:</i> red de titanio recubierta con RuO₂/IrO₂. <i>Área:</i> 717.7 cm². <i>Densidad de corriente:</i> 113 A m⁻². <i>FeSO₄·7H₂O:</i> 0.10 mM. <i>H₂O₂:</i> 25 mM. Se utilizaron ocho lámparas UVA con una frecuencia máxima de 360 nm. <i>Métodos analíticos empleados:</i> HPLC y DQO.</p>		99 (en 40 minutos)	Su et al., 2013a

UV / H₂O₂	<i>Concentración inicial:</i> 151.16 mg L ⁻¹ . <i>Volumen de la muestra:</i> 420 mL. <i>pH:</i> 5.5. <i>H₂O₂:</i> 100 mM. Se utilizó una lámpara de luz UV con una frecuencia de 254 nm. Las soluciones fueron caracterizadas mediante análisis RMN de ¹ H, ¹³ C y ¹⁵ N, GC-MS, HPLC y TOC.		90	Vogna et al., 2002
Oxidación anódica con DDB	<i>Concentración inicial:</i> 78 mg L ⁻¹ . <i>Volumen de muestra:</i> 100 mL. <i>pH:</i> 3. <i>Temperatura:</i> 35 °C. <i>Electrolito soporte:</i> Na ₂ SO ₄ (0.05 M). <i>Ánodo:</i> película delgada de DDB depositada en una lámina de Si conductiva. <i>Cátodo:</i> grafito. <i>Corriente aplicada:</i> 300 mA. <i>Área de contacto:</i> 3 cm ² (ambos electrodos). <i>Distancia entre ánodo-cátodo:</i> 3 cm. <i>Métodos analíticos empleados:</i> HPLC y COT.	1 h de tratamiento	30	Brillas et al., 2005
		4 h de tratamiento	87	
		6 h de tratamiento	98	
Oxidación electroquímica	<i>Concentración inicial:</i> 116 mg L ⁻¹ . <i>Volumen de la muestra:</i> 50 mL. <i>pH:</i> 7.8. <i>Electrolito soporte:</i> Na ₂ SO ₄ (0.025 M). <i>Cátodo:</i> Níquel. <i>Área de contacto:</i> 7.5 cm ² (cada uno). <i>Tiempo de tratamiento:</i> 3.5 h. <i>Corriente aplicada:</i> 200 mA. <i>Métodos analíticos empleados:</i> HPLC, UV-Vis (254 nm) y COT.	<i>Ánodo</i>		Waterston et al., 2006
		DDB	74.14	
		Ti/IrO ₂	0.86	
		Ti/SnO ₂	39.65	
Oxidación anódica	<i>Concentración inicial:</i> 100 mg L ⁻¹ . <i>Ánodo:</i> Ti/DDB. <i>Área de contacto:</i> 2.4 cm ² . <i>Cátodo:</i> red de Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ . <i>Distancia entre ánodo-cátodo:</i> 1 cm. <i>Densidad de corriente:</i> 30 mA cm ⁻² . <i>Electrolito soporte:</i> Na ₂ SO ₄ (0.5 M). <i>Métodos analíticos empleados:</i> voltamperometría cíclica, espectrofotometría UV-Vis, DQO, HPLC y espectroscopia de fluorescencia.		54	He et al., 2015
Oxidación electroquímica	<i>Concentración inicial:</i> 10 mg L ⁻¹ . <i>Volumen de la muestra:</i> 180 mL. <i>pH:</i> 3. <i>Tiempo de tratamiento:</i> 2 h. Fue utilizada una malla de 27 electrodos de acero inoxidable. 14 fueron ánodos y 13 cátodos. <i>Distancia entre electrodos:</i> 2.1 mm. <i>Dimensión de la malla:</i> 107 x 60 mm. <i>Densidad de corriente:</i> 5.7 mA cm ⁻² . <i>Métodos analíticos empleados:</i> HPLC y UV-Vis (254 nm).		88	López and Espinoza, 2016

2. JUSTIFICACIÓN

El paracetamol (ACT) es el principal componente de varios medicamentos antipiréticos y analgésicos ampliamente utilizados (De Luna et al., 2013b). Sin embargo, el paracetamol presenta efectos adversos cuando se sobre dosifica debido a la generación de metabolitos tóxicos cuando se oxida por especies reactivas de oxígeno. Entre los efectos múltiples, la desnaturalización de proteínas, la peroxidación de lípidos y el daño al ADN son algunos de ellos. El ACT y sus metabolitos tóxicos se han encontrado en aguas superficiales, aguas residuales y agua potable (López and Espinoza, 2016), esto derivado de la descarga irresponsable hacia cuerpos de agua, el deficiente o nulo tratamiento de las PTAR o incluso por un consumidor mismo, ya que alrededor del 58-68% de paracetamol se excreta del cuerpo durante el uso terapéutico.

Se han empleado diversos métodos para eliminar el paracetamol del medio acuoso, entre ellos destacan: adsorción con CA (Cabrita et al., 2010), oxidación anódica (Brillas et al., 2005/ Waterston et al., 2006/ He et al., 2015/ López and Espinoza, 2016), radiación gamma / H₂O₂, radiación gamma / proceso Fenton (Cruz et al., 2016), fotocátalisis heterogénea (Aguilar et al., 2011), foto electo Fenton (Su et al., 2013a), UV / H₂O₂ (Vogna et al., 2002); entre otros. Dichos métodos muestran un decremento en la concentración de ACT después de que el agua es tratada. Con base en lo anterior en el presente trabajo se sometió a degradación una solución acuosa de ACT utilizando un tratamiento de electrooxidación, en el cual las variables de estudio son las configuraciones electródicas: DDB-Fe y DDB-Cu, la intensidad de corriente (1.0 y 0.5 A) y la presencia o ausencia de luz UV. Se utilizaron soluciones acuosas estándar de paracetamol a 80, 50 y 10 mg L⁻¹. Se eligieron concentraciones de fármaco superiores a las reportadas, para analizar mejor la capacidad de oxidación de este método. Con el propósito de evaluar el tratamiento electroquímico se implementaron métodos de análisis tales como: espectrofotometría UV/Vis, DBO₅, DQO, IR, Fluorescencia y COT.

3. HIPÓTESIS

La fotoelectrooxidación con una configuración DDB-Fe y DDB-Cu mineraliza el N-(4-hidroxifenil) acetamida en términos de Carbón Orgánico Total (COT).

4. OBJETIVOS

4.1. General

Degradar el N-(4-hidroxifenil) acetamida en solución acuosa mediante fotoelectrooxidación con una configuración DDB-Fe y DDB-Cu.

4.2. Específicos

- a) Caracterizar la solución acuosa del N-(4-hidroxifenil) acetamida mediante COT, DBO₅, DQO, UV-Vis, IR y Fluorescencia a diferentes concentraciones.
- b) Determinar las condiciones óptimas de operación del sistema de fotoelectrooxidación para la mineralización del N-(4-hidroxifenil) acetamida: intensidad de corriente (0.5 y 1.0 A), tiempo de tratamiento (3 h), en presencia y ausencia de luz, configuración eléctrica (DDB-Fe y DDB-Cu) y concentración del contaminante (10, 50, 80 mg L⁻¹).
- c) Realizar el estudio cinético para la oxidación del N-(4-hidroxifenil) acetamida, determinar las constantes cinéticas y el tiempo de vida media.
- d) Caracterizar las soluciones acuosas después del tratamiento de electrooxidación y fotoelectrooxidación mediante COT, DBO₅, DQO, UV-Vis, IR y Fluorescencia; así como elucidar el mecanismo de degradación del N-(4-hidroxifenil) acetamida.

5. METODOLOGÍA

En la Figura 6 se muestra la metodología llevada a cabo en este proyecto de investigación, a continuación se explica cada una de las etapas.

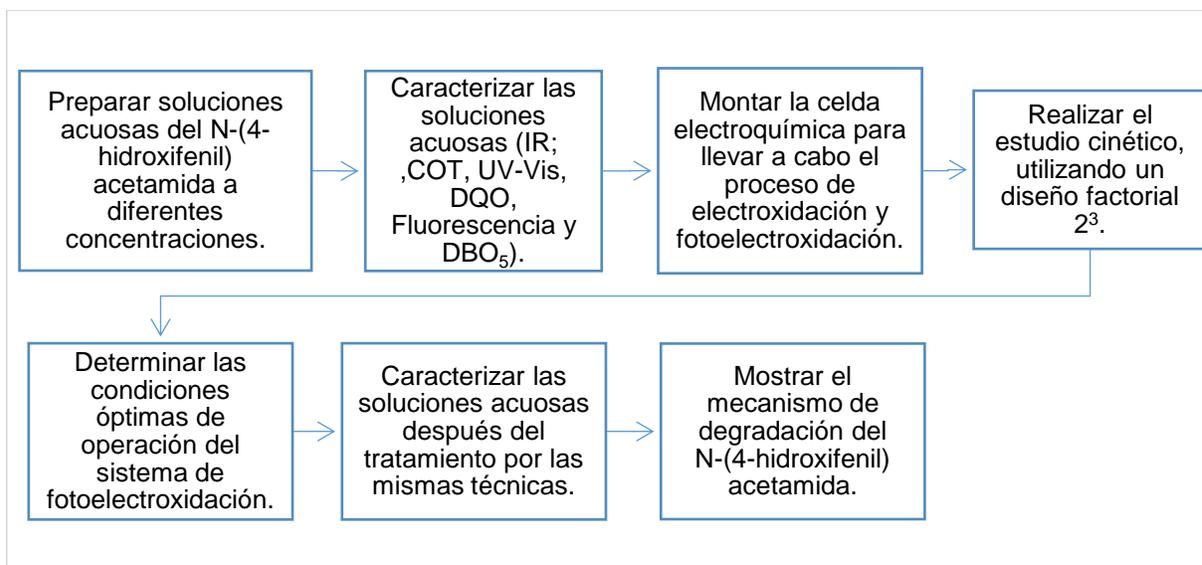


Figura 6. Metodología general.

5.1. Preparación de soluciones acuosas de N-(4-hidroxifenil) acetamida

Se preparó 1 L de N-(4-hidroxifenil) acetamida (Acetaminofén, Sigma-Aldrich CAS: 103-90-2) de 80, 50 y 10 mg L⁻¹.

5.2. Métodos de análisis

Las soluciones acuosas fueron caracterizadas antes y después del tratamiento, de acuerdo a lo establecido en las Normas Mexicanas o métodos estándar como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Normas mexicanas o métodos establecidos para la caracterización del ACT.

<i>Parámetro</i>	<i>Norma Mexicana, Método y/o equipo</i>
<i>pH</i>	NMX-AA-008-SCFI-2011
<i>COT, CT</i>	Método de combustión (Total Organic Carbon analyzer O. I. Analytical 1020A)
<i>DQO</i>	NMX-AA-030/1-SCFI-2012
<i>DBO₅</i>	NMX-AA-028-SCFI-2001

Adicional a la determinación de parámetros fisicoquímicos descritos en la Tabla 9 se realizó la caracterización mediante: Espectrofotometría UV-Vis, Espectrofotometría de Infrarrojo (IR) y Espectroscopia de Fluorescencia.

5.2.1. Espectrofotometría UV-Vis

Para determinar la longitud de onda de máxima absorción del N-(4-hidroxifenil) acetamida se realizó un barrido de la muestra de 900 a 190 nm. Determinada la longitud de onda de trabajo, se construyó una curva de calibración de 0 a 90 mg L⁻¹ del fármaco, la cual fue utilizada para el monitoreo de las concentraciones a diferentes tiempos durante el tratamiento. El equipo empleado fue: UV-Visible Varian Carey-1E.

5.2.2. Espectrofotometría de Infrarrojo (FT-IR)

La espectrofotometría de Infrarrojo (FT-IR) se utilizó para comprender el proceso de mineralización del N-(4-hidroxifenil) acetamida analizando los grupos funcionales antes y después del tratamiento de fotoelectrooxidación. El equipo empleado fue: Fourier Transform Infrared Spectrophotometer SHIMADZU IRAffinity-1S.

5.2.3. Espectroscopia de Fluorescencia

Todos los espectros de fluorescencia fueron realizados en un espectrofluorómetro (Modelo LS-55, Perkin Elmer, EUA) equipado con una lámpara de xenón de 150 watts como fuente de excitación. El espectrofluorómetro fue controlado con el software WINLAB (Perkin Elmer, EUA, 2000) operado desde una computadora de escritorio. Las matrices de excitación-emisión en 3D (EEM-3D, por sus siglas en inglés) se construyeron colectando 45 espectros de emisión con longitudes de emisión (λ_{em}) entre 250 y 600 nm, mientras que la longitud de excitación (λ_{exc}) se varió entre 200 y 420 nm cada 5 nm. Para evitar las perturbaciones Rayleigh y Raman del agua se utilizó un filtro a 290 nm y se sustrajo un blanco de agua desionizada, respectivamente. Los archivos de las EEM-3D se exportaron a hojas de cálculo de Excel con el programa Migración (Esparza, 2009), en donde a cada EEM-3D se le sustrajo un espectro de agua destilada para eliminar las perturbaciones Rayleigh y Raman. En estas hojas de cálculo de Excel se realizó el análisis visual de las EEM-3D, el cual consistió en la identificación de los picos de fluorescencia y sus propiedades de fluorescencia ($\lambda_{exc}/\lambda_{em}$) e intensidad de fluorescencia (IF).

Las EEM-3D de las muestras con paracetamol fueron determinadas en diluciones de 1 en 25 (mL) para que pudieran entrar dentro del rango máximo de fluorescencia del instrumento.

5.3. Tratamiento de electrooxidación

El proceso de electrooxidación se realizó en una celda electrolítica con un volumen de 400 mL (Figura 7). El proceso se realizó a temperatura ambiente con agitación de 400 rpm (en una parrilla de agitación) a pH de 5.5, el electrolito soporte fue NaCl (2.5 g L^{-1}). Inicialmente, la concentración fue de 80 mg L^{-1} . Se analizaron dos configuraciones electrónicas (ánodo/cátodo): DDB-Cu y DDB-Fe, intensidad de corriente (0.5 A y 1.0 A) y presencia o ausencia de luz UV.

Como tratamiento previo para el uso de los electrodos de Fe y Cu, estos se limpiaron con una lija a fin de eliminar los óxidos y demás interferentes que pudieran alojarse en la superficie. Las dimensiones de los electrodos de hierro y cobre fueron de 3.3 x 1.4 x 0.3 cm. A partir de esto se determinó la superficie de contacto real que es de 0.00116 m² (11.64 cm²) para los electrodos de hierro y cobre, mientras que para el DDB, las dimensiones fueron de 5.0 x 1.0 x 0.2 cm y la superficie de contacto real de 0.0011 m² (11 cm²), con estos datos se determinó la densidad de corriente (J) para 0.5 y 1 A que son de 45.45 y 90.91 mA cm⁻², respectivamente. La distancia entre ánodo-cátodo fue de 0.8 cm. Para suministrar la energía necesaria, como parte del sistema se utilizó una fuente de poder regulada marca Steren y un multímetro que ayudó a regular la intensidad de corriente aplicada. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.



Figura 7. Celda electrolítica empleada para el proceso de electrooxidación.

5.3.1. Monitoreo del proceso de electrooxidación

El tiempo de tratamiento fue de 3 h y los tiempos de monitoreo fueron de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos; en cada uno se tomaron alícuotas de 5 mL. A las muestras colectadas se les determinó pH final y concentración del ACT (mg L^{-1}) en UV-Vis. Determinadas las mejores condiciones de operación, se caracterizaron las soluciones después del tratamiento mediante COT, CT, IR, DQO, DBO_5 y Fluorescencia.

5.3.2. Diseño factorial 2^3 para la electrooxidación de ACT en solución acuosa

Se propuso un diseño factorial 2^3 , cuyo objetivo es evaluar las interacciones y efectos de un factor, considerando dos niveles de las variables en estudio, generando conclusiones válidas sobre un rango de condiciones experimentales (Montgomery, 2004). Con ello se determinaron las condiciones óptimas de operación.

Las variables (factores) consideradas fueron: intensidad de corriente, presencia y ausencia de luz UV y configuración electródica; los niveles asociados se muestran en la Tabla 10. En la Tabla 11 y 12, se describe la matriz del diseño y los signos algebraicos para calcular los efectos del mismo, respectivamente; datos con los cuales se resolvió el algoritmo de Yates.

Tabla 10. Factores y niveles asociados al diseño 2^3 (Modificado de: Montgomery, 2004).

<i>Factor</i>	<i>Nivel 1 (-)</i>	<i>Nivel 2 (+)</i>
<i>Intensidad de corriente (X)</i>	0.5 A	1.0 A
<i>Luz UV (Y)</i>	Sí	No
<i>Configuración electródica (Z)</i>	DDB-Fe	DDB-Cu

Tabla 11. Matriz de diseño (Modificado de: Montgomery, 2004).

Corrida	Factor		
	X	Y	Z
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Tabla 12. Signos algebraicos para los efectos del diseño 2^3 (Modificado de: Montgomery, 2004).

Combinación de tratamientos	Efecto factorial							
	I	X	Y	XY	Z	XZ	YZ	XYZ
(1)	+	-	-	+	-	+	+	-
a	+	+	-	-	-	-	+	+
b	+	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	+	+	-	-	-	-
c	+	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	+	-	-	+	+	-	-
bc	+	-	+	-	+	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+	+

5.3.2.1. Algoritmo de Yates para un diseño 2^3

El algoritmo de Yates es quizás el método más rápido y eficiente para calcular los efectos principales e interacciones en un diseño factorial (Moya, 1995). A partir de ello,

es posible obtener la suma de cuadrados, con lo que se genera evidencia para contrastar una hipótesis. Se compone de varias etapas:

1. Se aplica el algoritmo a las observaciones una vez que éstas se han puesto en el orden estándar, dado por los signos de la matriz de diseño.
2. Para el caso del diseño 2^3 , se adicionan tres columnas seguidas de los valores se obtienen a partir de las respuestas “y”. Los cuatro primeros valores de la primera columna se obtienen sumando los cuatro pares. Los segundos cuatro números se obtienen restando del número sucesor, el que le antecede de cada pareja.
3. La columna dos se construye a partir de la columna 1 y el procedimiento para calcular cada valor es el mismo que se definió para la columna 1, pero en lugar de hacerlo a partir de los valores de “y”, se hace a partir de los de 1.
4. Con la columna 3 se procede de la misma manera, pero tomando como base los datos de 2.
5. Los efectos se obtienen dividiendo los valores de la columna 3 por los denominadores adecuados: 8 para la primera fila (media general) y 4 para las siguientes. Lo anterior deviene de lo establecido para un diseño 2^k , donde existen k columnas que se generarán sumando y restando adecuadamente parejas de números. El primer divisor será 2^k ($2^3=8$) y los restantes 2^{k-1} ($2^2=4$).

Tabla 13. Elementos del Algoritmo de Yates para un diseño 2^3 (Modificado de: Moya, 1995).

Interacciones	Corridas	Factores			Respuestas “y”	Columna			Divisor	Estimación del efecto	Suma de cuadrados
		X	Y	Z		1	2	3			

5.4. Tratamiento de fotoelectrooxidación

Para el proceso de fotoelectrooxidación se utilizó la misma celda electrolítica de la Figura 7, bajo una lámpara UV de onda corta ($\lambda= 254$ nm) (Figura 8); de acuerdo al diseño factorial y una concentración inicial de 80 mg L^{-1} , el proceso fue monitoreado

en los mismos tiempos que para el tratamiento de electrooxidación y se utilizaron las mismas variables de respuesta. Una vez analizados los resultados y obtenidas las mejores condiciones de operación, se varió la concentración inicial en 50 y 10 mg L⁻¹, a una densidad de corriente (J) de 90.91 mA cm⁻².



Figura 8. Celda electrolítica empleada para el proceso de fotoelectrooxidación.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización de las soluciones acuosas

A una solución madre de 80 mg L^{-1} se le realizó un barrido en UV-Vis para corroborar la máxima absorbancia, la cual ocurre en 243 nm como se observa en la Figura 9a. A partir de este resultado se elaboró la curva de calibración hasta 90 mg L^{-1} , Figura 9b.

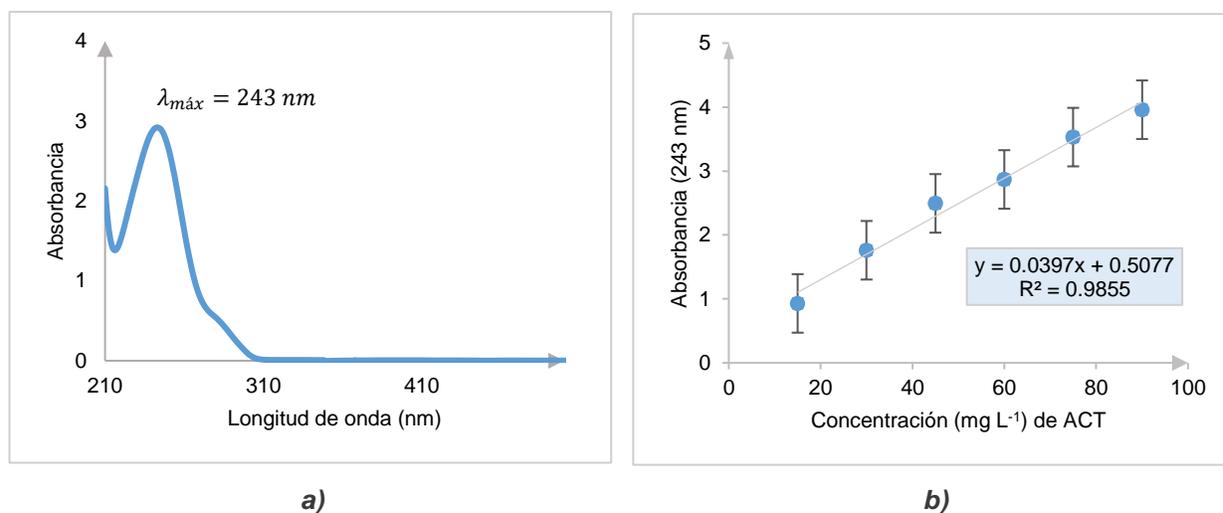


Figura 9. a) Barrido de paracetamol, b) Curva de calibración UV-Vis de paracetamol.

Las soluciones acuosas de las diferentes concentraciones tratadas fueron caracterizadas antes del tratamiento mediante Fluorescencia, IR, DQO, DBO_5 , COT y CT. Los resultados se muestran en la Tabla 14, en donde a partir de los datos obtenidos se calculó el índice de biodegradabilidad-IBD (relación DBO_5/DQO), el cual disminuye conforme se incrementa la concentración. Cuanto menor es este índice, mayor es la fracción de componentes difícilmente biodegradable.

Tabla 14. Caracterización de las soluciones acuosas de ACT.

Concentración de ACT (mg L^{-1})	Absorbancia ($\lambda = 243 \text{ nm}$)	DQO (mg L^{-1})	DBO ₅ (mg L^{-1})	COT (mg L^{-1})	CT (mg L^{-1})	IBD (DBO ₅ /DQO)
10	0.7083	13.88	2.145	12.15	12.92	0.155
50	2.5434	83.15	3.13	46.35	47.78	0.038
80	3.7352	138.46	3.52	65.41	66.63	0.025

Metcalf and Eddy (2003), reportan valores de IBD para aguas residuales municipales no tratadas, los cuales están en el rango de 0.3-0.8 (Tabla 15). Si la relación de DBO₅/DQO en aguas residuales es 0.5 o más, se considera que puede ser fácilmente tratada por métodos biológicos. Si la relación es menor de 0.3, esto indica que la descarga puede tener algunos componentes tóxicos o microorganismos aclimatados. En el caso del paracetamol, presenta valores de IBD menores de 0.3 a diferentes concentraciones (Tabla 14), lo cual concuerda con la literatura, pues este fármaco es considerado un compuesto emergente y con posibles efectos tóxicos si está presente a determinada cantidad en cuerpos de agua y/o efluentes de PTAR.

Tabla 15. IBDs utilizados para caracterizar aguas residuales (Metcalf and Eddy, 2003).

Tipo de agua residual	IBD (DBO ₅ /DQO)
Sin tratar	0.3-0.8
Después del tratamiento primario	0.4-0.6
Efluente final	0.1-0.3

6.1.1. Espectrofotometría de Infrarrojo (FTIR)

El ACT fue caracterizado por espectroscopia IR en estado sólido y en solución acuosa a 100 mg L^{-1} . En la Figura 10 se muestra el espectro del paracetamol en estado sólido y las principales bandas asociadas a grupos funcionales se reportan en la Tabla 16; estas coinciden con lo reportado en la literatura, pues se identificó el enlace N-H de

amidas, el enlace C=C de compuestos aromáticos, el enlace C=O de amidas, Ar-N y Ar-NH-R, principalmente.

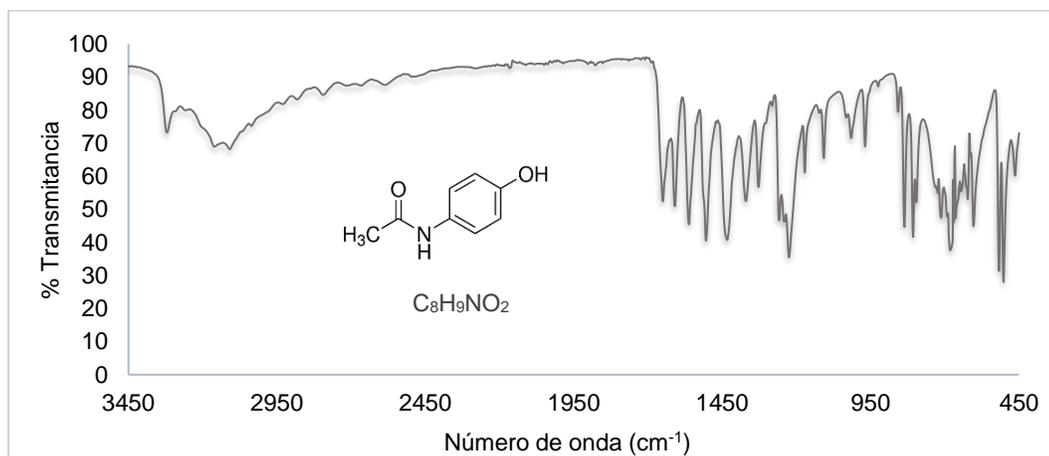


Figura 10. Espectro IR de paracetamol en estado sólido.

Tabla 16. Principales bandas asociadas a grupos funcionales (Figura 10).

Banda (cm ⁻¹)	Grupo asociado	Banda (cm ⁻¹)	Grupo asociado	Banda (cm ⁻¹)	Grupo asociado
3319.49	Alargamiento Ar-NH-R	1369.45	Deformación C-H alifático	837.10	Sustitución aromática <i>para</i>
3151.68	Alargamiento N-H	1327.02	Alargamiento C-N de amida	808.17	Deformación fuera del plano C-H aromático
2792	Alargamiento C-H alifático	1257.88	Alargamiento Ar-N Alargamiento C=O de ácido carboxílico	794.67	
1649.13	Flexión N-H Alargamiento C-O	1232.51	Alargamiento C-N de amida	709.80	
1608.63	Flexión N-H de amida	1224.79	Alargamiento C-O de ácido carboxílico	677.01	Flexión fuera del plano N-H
1562.34	Deformación C-N	1170.79	Alargamiento C-O de ácido carboxílico	623	
1500.61	Alargamiento C=C aromático	1105.21		601.79	
1433.11	Alargamiento N-H	854.46	Deformación C-H aromático		

En el espectro de infrarrojo del paracetamol en solución acuosa que se muestra en la Figura 11 es posible observar algunas de las bandas representativas de la molécula, así como la presencia del -CH₃ terminal (Tabla 17).

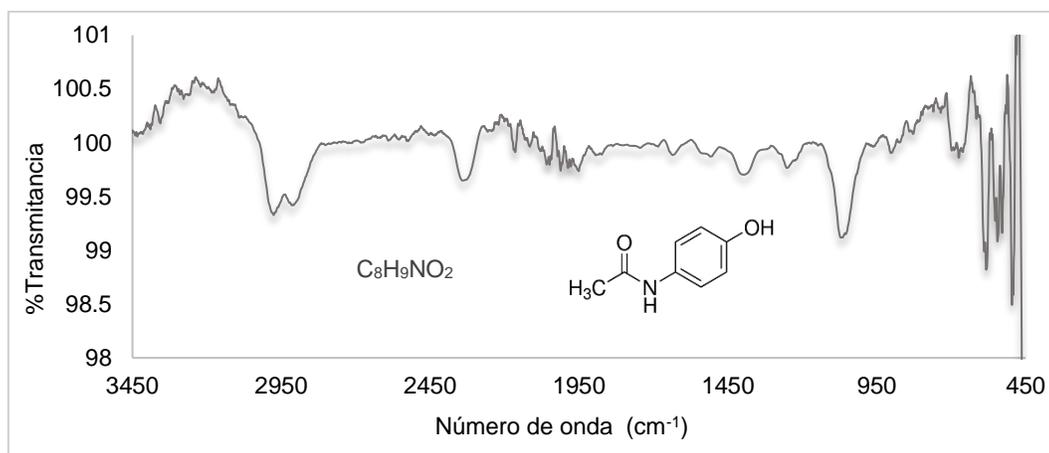


Figura 11. Espectro IR de paracetamol en solución acuosa (100 mg L⁻¹).

Tabla 17. Principales bandas asociadas a grupos funcionales (Figura 11).

Banda (cm ⁻¹)	Grupo asociado	Banda (cm ⁻¹)	Grupo asociado	Banda (cm ⁻¹)	Grupo asociado
3356.45	Alargamiento N-H	2048.56	Alargamiento C=C	1058	Deformación Ar-OH
3168.17	Alargamiento C-H aromático	1872.09		Alargamiento C=C aromático	891, 826.34
2975.65	Alargamiento -CH ₃	1636.42			
2907.85	Alargamiento C-H alifático	1505.16			
2328.25	CO ₂	1414.78	Deformación C-H alifático		
2167.16	Alargamiento C=C aromático	1251.23	Alargamiento C-N de amida Alargamiento C-O de ácido carboxílico		

6.1.2. Espectroscopia de Fluorescencia

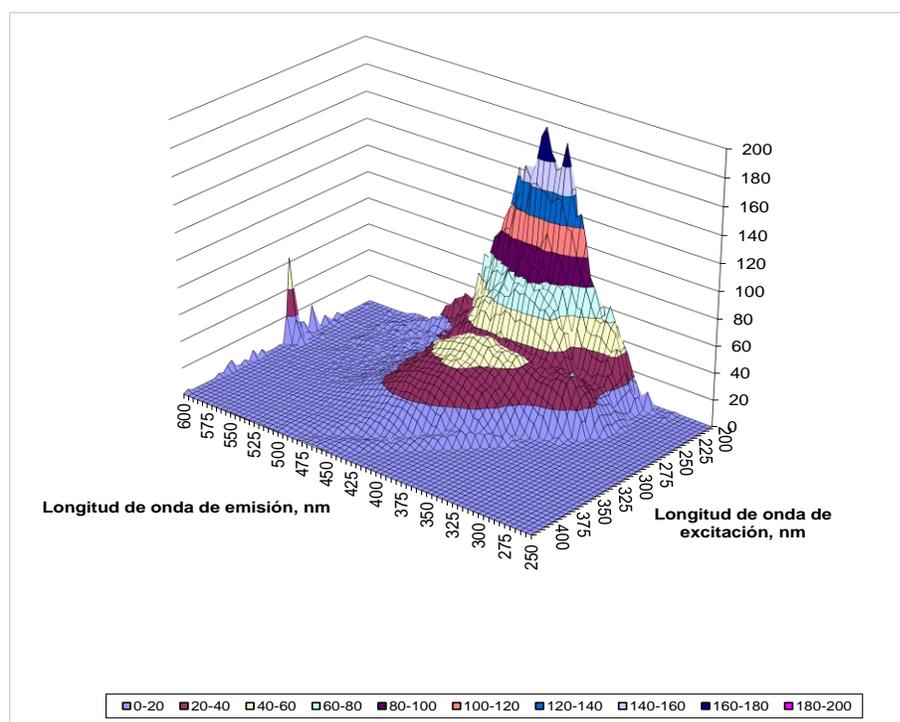
La Fluorescencia es un fenómeno físico en el cual ciertas moléculas, llamadas fluoróforos, absorben energía en forma de radiación electromagnética emitiéndola a una longitud de onda mayor en un periodo corto. Estas moléculas son generalmente poliaromáticas o heterociclos, como el caso del paracetamol. Existen dos tipos de fluoróforos: intrínsecos y extrínsecos, los primeros por sí mismos presentan fluorescencia, en contraposición con los segundos (Ramos, 1999). El paracetamol es un fluoróforo intrínseco, el cual absorbe luz y propicia que uno de sus electrones pase

a un estado excitado (de mayor energía) que es inestable y al retornar a su estado basal, el exceso de energía se libera en forma de luz pero de una longitud de onda mayor (menor energía) a la de excitación. La intensidad de fluorescencia es proporcional a la concentración de paracetamol inicial, la cual se espera disminuya tras el tratamiento de fotoelectrooxidación aplicado a las diferentes concentraciones tratadas.

En la Figura 12a y 12b se observan las EEM-3D de la muestra de concentración inicial (28 mg L^{-1}) analizada. La Tabla 18 muestra las propiedades de fluorescencia de los picos encontrados visualmente. El paracetamol presentó dos picos de fluorescencia. El pico A tuvo una $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ de 215/402.5 nm y una IF de 188.03 Unidades Arbitrarias de Fluorescencia (UAF). El pico B tuvo una $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ de 290/405.5 nm y una IF de 55.04 UAF.

Tabla 18. Propiedades de fluorescencia de los picos del paracetamol.

Muestra	Pico A			Pico B		
	λ_{exc}	λ_{em}	IF, UAF	λ_{exc}	λ_{em}	IF, UAF
Paracetamol Inicial 28 mg L^{-1}	215	402.5	188.03	290	405.5	55.04



a)

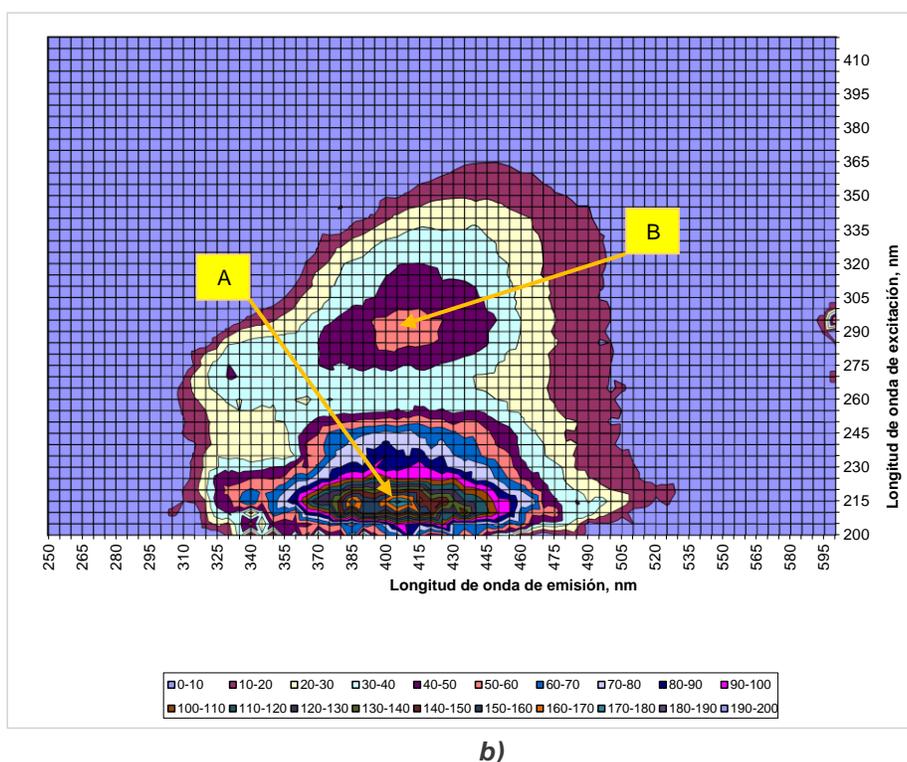


Figura 12. EEM-3D de paracetamol (28 mg L^{-1}) antes del tratamiento electroquímico.

6.2. Tratamiento de electrooxidación

El proceso de electrooxidación se llevó a cabo utilizando un diseño factorial 2^3 , en donde se analizó: intensidad de corriente, configuración electródica y presencia o ausencia de luz UV. La concentración inicial para determinar las mejores condiciones fue de 80 mg L^{-1} .

Los resultados se resumen en la Tabla 19, donde el mejor porcentaje de remoción en UV-Vis (100 %) se obtuvo en el experimento “a”, utilizando una configuración electródica DDB-Fe, 1 A y presencia de luz UV con 15 min de tratamiento. Gráficamente, con ayuda de la Figura 13, se observa el comportamiento sinérgico de los tres factores en estudio, pues se muestra un rápido decaimiento en la concentración del fármaco.

Tabla 19. Tratamiento de electrooxidación.

Interacción	X	Y	Z	y*	% de degradación	Tiempo de tratamiento (min)	Consumo energético (kWh m ⁻³)	Tarifa monetaria (MXN)
m	0.5	Si	DDB-Fe	0.3	99.59	60	12.125	7.032
a	1	Si	DDB-Fe	0	100	15	7.8125	4.531
b	0.5	No	DDB-Fe	5	93.89	45	9.093	5.274
ab	1	No	DDB-Fe	2.1	97.36	60	31.25	18.125
c	0.5	Si	DDB-Cu	0	100	45	9.093	5.274
ac	1	Si	DDB-Cu	1	98.82	45	23.437	13.593
bc	0.5	No	DDB-Cu	7.13	91.58	60	12.125	7.032
abc	1	No	DDB-Cu	5.8	93.04	30	15.625	9.062

*Concentración (mg L⁻¹) de ACT determinada por espectrofotometría UV-Vis.
 Concentración inicial de ACT: 80 mg L⁻¹.
 X= Intensidad de corriente, Y= Presencia de Luz UV, Z= Configuración electródica.

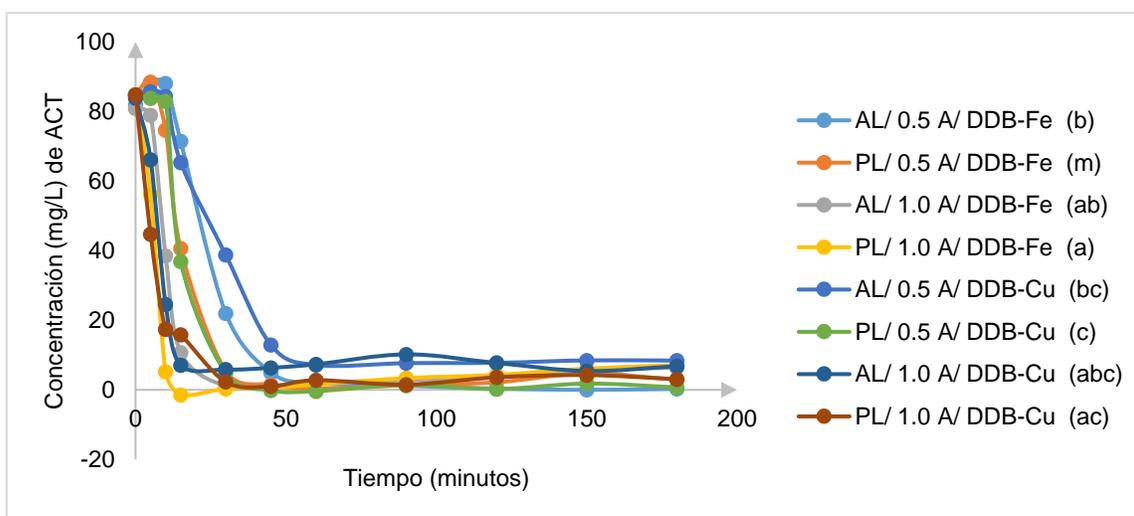


Figura 13. Cinéticas de tratamiento de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación empleando el diseño factorial 2³ [AL: ausencia de luz UV, PL: presencia de luz UV].

Además, se presenta el consumo energético para cada una de las ocho corridas planteadas con el diseño 2³, este hace referencia al gasto total de energía para el tratamiento de electrooxidación llevado a cabo con cada interacción.

Debido a que el concepto de consumo energético se relaciona de manera inversa con la eficiencia energética, al aumentar el gasto de energía por corrida, la eficiencia energética disminuye. Si comparamos la interacción “a” (1.0 A, presencia de luz UV y configuración electródica DDB-Fe) con la interacción “ab” (1.0 A, ausencia de luz UV y configuración electródica DDB-Fe), se observa que existe una diferencia notoria en el consumo energético, lo cual por consiguiente se ve reflejado en la eficiencia energética. Esto representa una limitante para el proceso; además, ello impacta claramente en el costo monetario, pues mientras que para el experimento “a”, el consumo energético es de 7.8125 kWh m⁻³ y la tarifa monetaria de \$4.531, para el “ab”, el consumo energético es de 31.25 kWh m⁻³ con un costo de \$18.125.

El consumo energético y la tarifa monetaria son por tanto, factores a tenerse en cuenta para determinar la aplicación de un tratamiento en la degradación y mineralización de cualquier compuesto, en este caso de ACT, ya que si se desea llevar a gran escala, se debe tener en consideración lo antes mencionado. Además, esto permite corroborar que el tratamiento de fotoelectrooxidación es más eficiente que el tratamiento no fotoquímico, lo cual se sustenta más adelante.

El efecto de cada variable fue analizado individualmente para determinar su influencia en el proceso electroquímico, lo cual se explica a continuación.

6.2.1. Efecto de la intensidad de corriente

Dado que la densidad de corriente aumenta a medida que lo hace la intensidad de corriente, se necesita menos tiempo de electrólisis para la degradación total. Esto presupone un aumento en el porcentaje de degradación en los experimentos a los que se les aplicó 1 A, como lo muestran los resultados de la Tabla 20, donde con la configuración electródica DDB-Cu (interacciones “bc” y “abc”) el porcentaje de degradación aumenta de 91.58% a 93.04% entre 0.5 y 1.0 A, con un tiempo de tratamiento de 60 y 30 minutos, respectivamente. El hecho de que el aumento de la corriente cause un porcentaje de remoción superior está relacionado con la mayor generación de radicales HO[•] en la superficie del DDB (Brillas et al., 2005).

Tabla 20. Efecto de la intensidad de corriente.

Interacción	X	y*	% de degradación	Tiempo de tratamiento (min)	Interacción	X	y*	% de degradación	Tiempo de tratamiento (min)
m	0.5	0.3	99.59	60	a	1	0	100	15
b	0.5	5	93.89	45	ab	1	2.1	97.36	60
c	0.5	0	100	45	ac	1	1	98.82	45
bc	0.5	7.13	91.58	60	abc	1	5.8	93.04	30

*Concentración (mg L^{-1}) de ACT determinada por espectrofotometría UV-Vis.

Concentración inicial de ACT: 80 mg L^{-1} .

X= Intensidad de corriente.

Otra de las observaciones importantes es que el incremento de la densidad de corriente (de 45.45 a 90.91 mA cm^{-2}) exhibe un efecto de aceleración en la destrucción de paracetamol por la celeridad de la tasa de producción de radicales hidroxilo. Sin embargo, el aumento en la densidad de corriente da como resultado una disminución en la eficiencia de la corriente. No es sorprendente ya que solo una parte de la corriente aplicada se utiliza para oxidar el contaminante, mientras que la otra se usa para transportar el oxígeno a la superficie del electrodo. Durante la oxidación anódica de contaminantes, este debe ser transportado primero a la superficie del electrodo, lo que posteriormente da lugar a la degradación del compuesto orgánico (He et al., 2015).

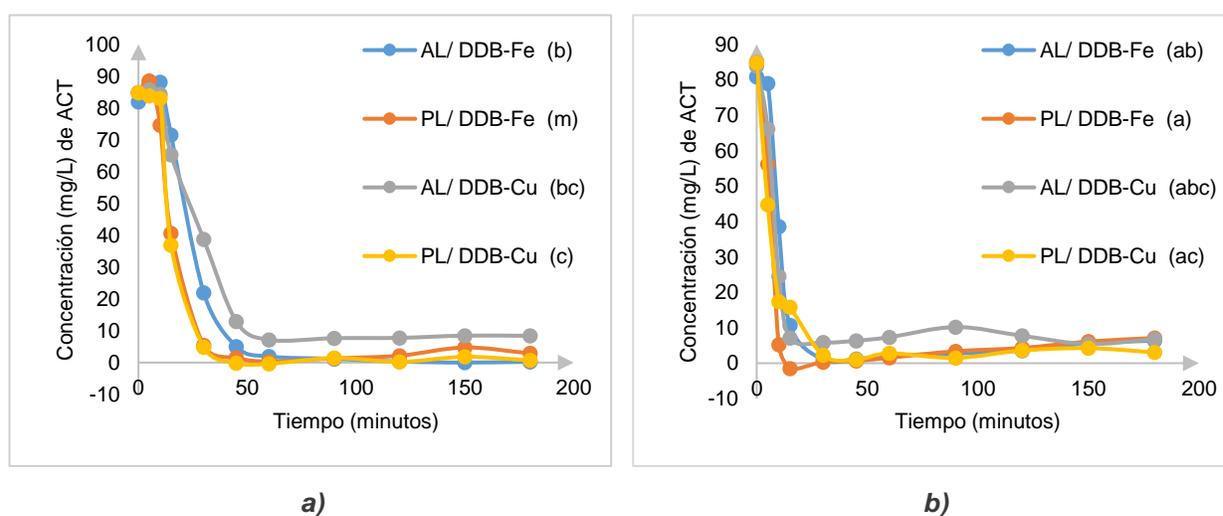


Figura 14. Cinéticas de tratamiento de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación empleando el diseño factorial 2^3 [AL: ausencia de luz UV, PL: presencia de luz UV]: **a)** 0.5 A , **b)** 1.0 A .

La Figura 14 muestra las cinéticas del tratamiento de electrooxidación con 0.5 A (Figura 14a) y 1.0 A (Figura 14b). Con ello, se puede corroborar que el aumento de la intensidad de corriente propicia una disminución de la concentración de ACT, lo cual se traduce en mayores porcentajes de degradación de ACT a menor tiempo de tratamiento.

6.2.2. Efecto de la presencia de luz UV

La sinergia del oxidante y la presencia de luz UV es importante si se consideran los resultados de la degradación del paracetamol con cualquiera de las dos configuraciones electródicas e intensidades de corriente sin radiación (Tabla 21).

En todos los casos, el porcentaje de degradación fue menor en ausencia de luz UV y con tiempos de tratamiento mayores.

Lo anterior demuestra que la irradiación UV aplicada aumenta la producción de radicales hidroxilo, lo cual es traducido en una disminución más rápida y completa del fármaco (Figura 15).

La sinergia oxidante-luz UV es importante para la degradación de compuestos fenólicos, como lo es el paracetamol. Los fenoles son notoriamente difíciles de oxidar electroquímicamente, debido a la desactivación del ánodo causado por la deposición de material polimérico insoluble, pero la luz UV contribuye a la obtención de resultados más favorables en menor tiempo y por consiguiente a mayores porcentajes de degradación.

Trabajos recientes han demostrado que la mineralización de fenoles simples es posible en electrodos que funcionan mecánicamente mediante la producción de radicales hidroxilo, y si a esto se suma la presencia de luz UV, las eficiencias de mineralización se incrementan (Waterson, 2006).

Tabla 21. Efecto de la presencia de luz UV.

Interacción	Y	y*	% de degradación	Tiempo de tratamiento (min)	Interacción	Y	y*	% de degradación	Tiempo de tratamiento (min)
m	Si	0.3	99.59	60	b	No	5	93.89	45
a	Si	0	100	15	ab	No	2.1	97.36	60
c	Si	0	100	45	bc	No	7.13	91.58	60
ac	Si	1	98.82	45	abc	No	5.8	93.04	30

* Concentración (mg L^{-1}) de ACT determinada por espectrofotometría UV-Vis.

Concentración inicial de ACT: 80 mg L^{-1} .

Y= Presencia de luz UV.

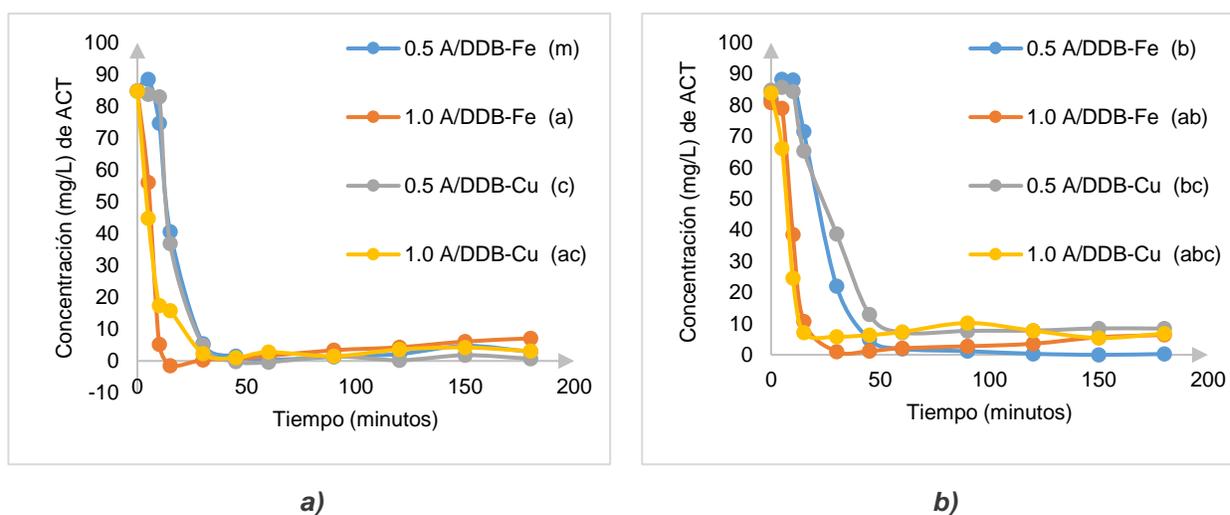


Figura 15. Cinéticas de tratamiento de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación empleando el diseño factorial 2^3 : **a)** Presencia de luz UV, **b)** Ausencia de luz UV.

6.2.3. Efecto de la configuración eléctrica

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 22, al utilizar una configuración eléctrica DDB-Fe se alcanza un porcentaje de degradación de 100 % de ACT con 15 min de tratamiento (interacción “a”), mientras que con DDB-Cu (interacción “c”), el tiempo de tratamiento se triplica para obtener el mismo porcentaje de mineralización.

Tabla 22. Efecto de la configuración electródica.

<i>Interacción</i>	<i>Z</i>	<i>y*</i>	<i>% de degradación</i>	<i>Tiempo de tratamiento (min)</i>	<i>Interacción</i>	<i>Z</i>	<i>y*</i>	<i>% de degradación</i>	<i>Tiempo de tratamiento (min)</i>
m	DDB-Fe	0.3	99.59	60	c	DDB-Cu	0	100	45
a	DDB-Fe	0	100	15	ac	DDB-Cu	1	98.82	45
b	DDB-Fe	5	93.89	45	bc	DDB-Cu	7.13	91.58	60
ab	DDB-Fe	2.1	97.36	60	abc	DDB-Cu	5.8	93.04	30

* Concentración (mg L^{-1}) de ACT determinada por espectrofotometría UV-Vis.

Concentración inicial de ACT: 80 mg L^{-1} .

Z= Configuración electródica.

La eficiencia de degradación en menor tiempo utilizando metales de transición como cátodo (Fe y Cu) puede deberse a que estos participan como catalizadores de reacción. La capacidad de los metales de transición de fungir como excelentes catalizadores es atribuida a su capacidad de reaccionar bajo numerosos estados de oxidación y actuar como donadores o aceptores de electrones; como consecuencia de ello se forman nuevos compuestos que proveen una ruta de reacción alternativa con una energía de activación más baja. Sumado a que los electrodos empleados tiene un costo menor en comparación con los que se utilizan en las OAs convencionales, como el Níquel.

Brillas et al. (2005) realizó un tratamiento electroquímico empleando la configuración electródica (ánodo/cátodo): DDB-grafito. Al comparar el porcentaje de remoción reportado tras una hora de tratamiento (30 %), con el obtenido en el presente trabajo en 15 minutos de tratamiento (100 %) utilizando Fe como cátodo, se comprueba lo anteriormente dicho, pues junto con la intensidad de corriente (1.0 A) y la presencia de luz UV, un efecto sinérgico da lugar. El Fe actúa como catalizador de la reacción de degradación de paracetamol, aumentando la velocidad de una reacción y por consiguiente disminuyendo el tiempo en el que el fármaco se remueve de la solución acuosa.

La Figura 16 muestra el decaimiento en la concentración del ACT usando la configuración electródica DDB-Cu (Figura 16a) y DDB-Fe (Figura 16b), las mejores eficiencias se obtuvieron usando como cátodo Fe, esto atribuido a que el hierro tiene

una capacidad reductora mayor (-0.44 V) que el cobre (0.337 V), por lo tanto es posible también que en el sistema de electrooxidación se lleve a cabo la reducción de oxígeno a peróxido de manera más eficiente al utilizar cátodo de hierro (Ecuación 2).

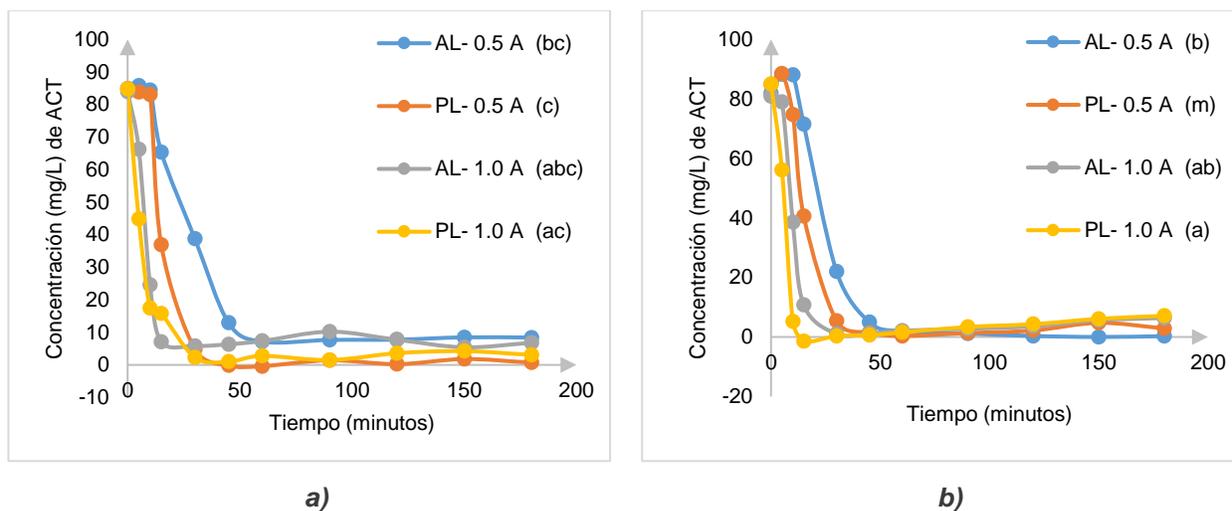


Figura 16. Cinéticas de tratamiento de paracetamol bajo diferentes condiciones de operación empleando el diseño factorial 2^3 [AL: ausencia de luz UV, PL: presencia de luz UV]: **a)** DDB-Cu, **b)** DDB-Fe.

6.3. Algoritmo de Yates

Los resultados fueron analizados usando el algoritmo de Yates para explicar el efecto sinérgico de cada una de las variables (Tabla 23), a partir del análisis realizado se obtuvo la ecuación de Yates (Ecuación 3).

$$N = 2.66 - 0.88 X + 4.68 Y + 1.63 Z \quad (\text{Ecuación 3})$$

X: intensidad de corriente (-0.88 mg L^{-1})

Y: Presencia o ausencia de luz UV (4.68 mg L^{-1})

Z: Configuración electrodica (1.63 mg L^{-1})

A partir de dicha ecuación se deduce que:

- 1) Al incrementar la corriente de 0.5 a 1.0 A, se favorece la degradación de paracetamol en 0.88 mg L⁻¹.
- 2) Los experimentos en presencia de luz UV, presentaron una disminución de la concentración final de paracetamol en 4.68 mg L⁻¹.
- 3) Al utilizar DDB-Fe, se elimina 1.63 mg L⁻¹ de paracetamol, en comparación con los experimentos de DDB-Cu.
- 4) Se determinó que la presencia de luz UV es la variable que tiene mayor influencia en el proceso electroquímico.

Tabla 23. Efecto sinérgico de las variables: Algoritmo de Yates.

Interacción	Corrida	X	Y	Z	y*	1	2	3	Divisor	Estimación del efecto	Suma de cuadrados
Media general	1	-	-	-	0.3	0.3	7.4	21.33	8	2.66625	7.1088
<i>a</i>	2	+	-	-	0	7.1	13.93	-3.53	4	-0.8825	0.7788
<i>b</i>	3	-	+	-	5	1	-3.2	18.73	4	4.6825	21.9258
<i>ab</i>	4	+	+	-	2.1	12.93	-0.33	-4.93	4	-1.2325	1.51905
<i>c</i>	5	-	-	+	0	-0.3	6.8	6.53	4	1.6325	2.6651
<i>ac</i>	6	+	-	+	1	-2.9	11.93	2.87	4	0.7175	0.5148
<i>bc</i>	7	-	+	+	7.13	1	-2.6	5.13	4	1.2825	1.64481
<i>abc</i>	8	+	+	+	5.8	-1.33	-2.33	0.27	4	0.0675	0.0045

*Concentración (mg L⁻¹) de ACT determinada por espectrofotometría UV-Vis, en el tiempo óptimo.
Concentración inicial de ACT: 80 mg L⁻¹.

6.4. Tratamiento de fotoelectrooxidación

El pH de la solución es un factor importante para determinar las propiedades físicas y químicas de la solución. Se ha reportado que la degradación de paracetamol disminuye en el orden: pH 5.5 > 7 > 9. La tasa de degradación disminuye desde pH 5.5 a 7 y 9 debido a que un mayor número de especies HO[•] se recombinan para formar H₂O₂ y no interactúan con el paracetamol (Cruz et al., 2016). En condiciones ácidas,

la recombinación de radicales HO[•] es menos efectiva y más lenta que el ataque de HO[•] al paracetamol. El pH inicial en este estudio fue de 5.44 a 5.6, por lo que la degradación de ACT es favorecida (Tabla 24).

El aumento de pH al final del tratamiento de fotoelectrooxidación puede deberse a la existencia de una pequeña proporción de oxidaciones de otras especies presentes en la superficie del electrodo de DDB sin liberación de H⁺, dando lugar a la acumulación de un exceso de HO[•] en el medio que aumenta ligeramente su pH.

Tabla 24. Parámetros finales de las diferentes concentraciones.

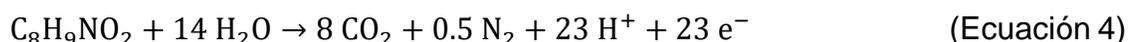
<i>*[mg L⁻¹]_{inicial}</i>	<i>pH_{inicial}</i>	<i>pH_{final}</i>	<i>Tiempo de tratamiento óptimo (minutos)</i>	<i>COT_{final} (mg L⁻¹)</i>	<i>CT_{final} (mg L⁻¹)</i>	<i>% mineralización</i>	<i>*[mg L⁻¹]_{final}</i>	<i>% degradación</i>	<i>DBO₅ final (mg L⁻¹)</i>	<i>DQO final (mg L⁻¹)</i>
10	5.44	7.66	5	6.038	7.08	50.29	4.9	65.73	0	0
50	5.6	7.54	10	10.587	10.239	77.16	3.567	93.15	0	0
80	5.51	6.99	15	11.286	11.8	82.75	0	100	0	0

*Concentración determinada por espectrofotometría UV-Vis.

Por otro lado, cabe señalar que en cada experimento la solución inicial se tornaba incolora, pero siempre se volvió amarilla clara de 10 a 20 minutos de iniciado el tratamiento debido a la formación de algunos productos aromáticos solubles (Brillas et al., 2005), pero esta se volvió incolora de nuevo después de 90 minutos, debido a la destrucción total de tales especies por radicales HO[•] adsorbidos en la superficie de DDB.

La tasa de mineralización es independiente del pH, se incrementa con el aumento de la corriente y la temperatura aplicada, pero disminuye cuando la concentración del fármaco aumenta desde 315 mg L⁻¹ (Brillas et al., 2005), por lo que en el presente estudio, con la concentración de 80 mg L⁻¹ se alcanza un 82.75 % de mineralización.

Dado que el proceso de fotoelectrooxidación implica mineralización, se tiene un cambio de 23 electrones (Ecuación 4).



En consecuencia, el resultado final de la reacción es la mineralización parcial por la formación de compuestos alifáticos pequeños como productos intermedios hasta la mineralización completa donde se obtiene CO_2 , H_2O y N_2 .

En la Tabla 24, están reportados los porcentajes de mineralización, los cuales están en términos del COT final determinado para cada concentración inicial. Cuando la concentración inicial es mayor, el porcentaje de mineralización aumenta, esto debido a que concentraciones de paracetamol más grandes dan lugar a una mineralización más eficiente.

Cuando el porcentaje de mineralización es completo, esto supone que el COT residual se debió al fármaco de partida sin reaccionar. Pero en este estudio, dados los porcentajes de degradación del fármaco, el COT residual se atribuye a una mezcla compleja de productos parcialmente oxidados en lugar de sustrato sin reaccionar (Waterson, 2006).

La DQO y DBO_5 dan pauta para el cálculo del IBD, pero dado que a final del tratamiento de fotoelectrooxidación aplicado, estos valores son cero, se asume que ya no hay materia biodegradable al final del mismo, con lo cual se corrobora la degradación y mineralización del paracetamol se llevaron a cabo eficientemente.

Por otro lado, es sabido que los procesos de oxidación avanzados basados en la producción de H_2O_2 con radiación concomitante UV dan como resultado la producción de radicales HO^\bullet y otras especies reactivas que involucran a los contaminantes orgánicos para producir pequeñas especies hidrófilas y materiales inorgánicos (mineralización) inocuos para la salud humana (Vogna et al., 2002). El sistema produce la destrucción completa de contaminantes orgánicos resistentes a tratamientos biológicos, y se utiliza para el tratamiento de aguas residuales debido a la eficiencia química (alto grado de mineralización) y la conveniencia práctica (bajos costos, facilidad de operación). Razón por la que el tratamiento fotoquímico coadyuvado con la aplicación de 1.0 A y la configuración electrodica DDB-Fe, dieron cabida para tratar las concentraciones iniciales de 50 y 10 mg L^{-1} , obteniendo un comportamiento similar al descrito para 80 mg L^{-1} . En la Figura 17a y 17b se observan las cinéticas de

tratamiento partiendo de las concentraciones iniciales de 50 y 10 mg L⁻¹, respectivamente.

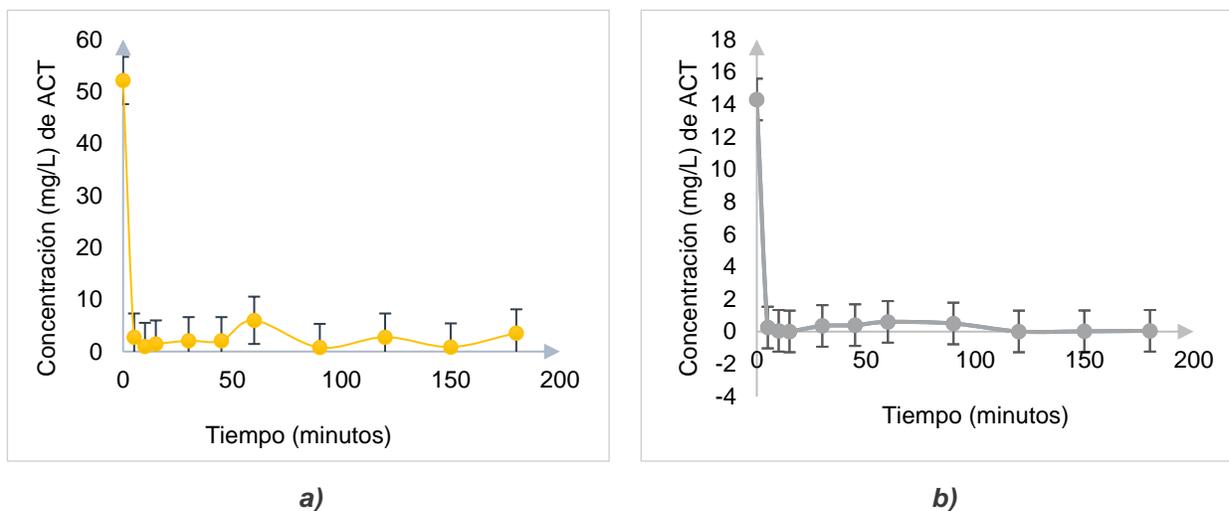
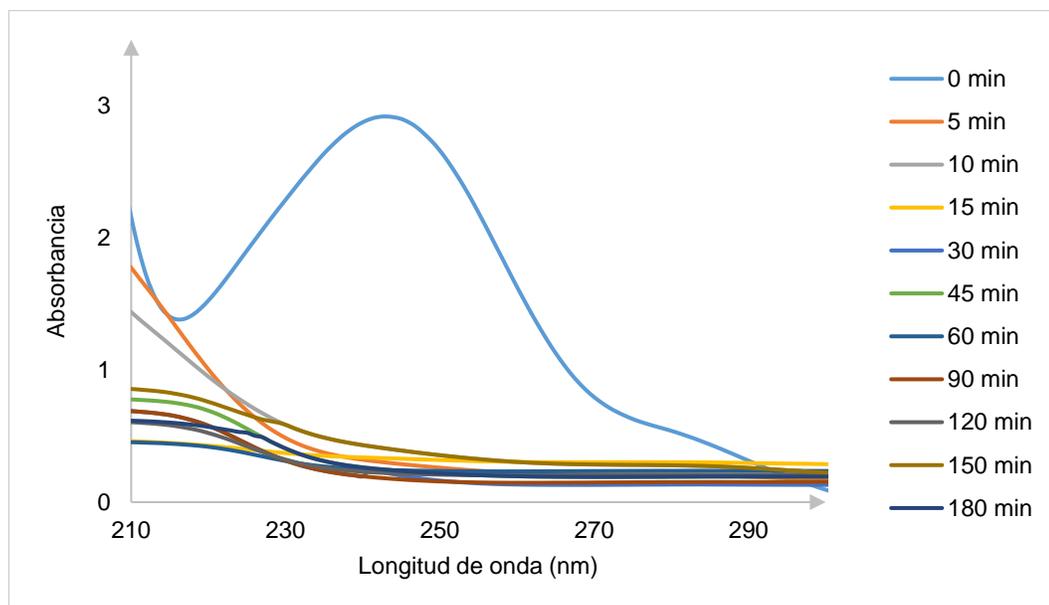


Figura 17. Cinéticas de tratamiento bajo las condiciones óptimas determinadas con el diseño factorial 2³, para concentraciones iniciales de: **a)** 50 mg L⁻¹, **b)** 10 mg L⁻¹.

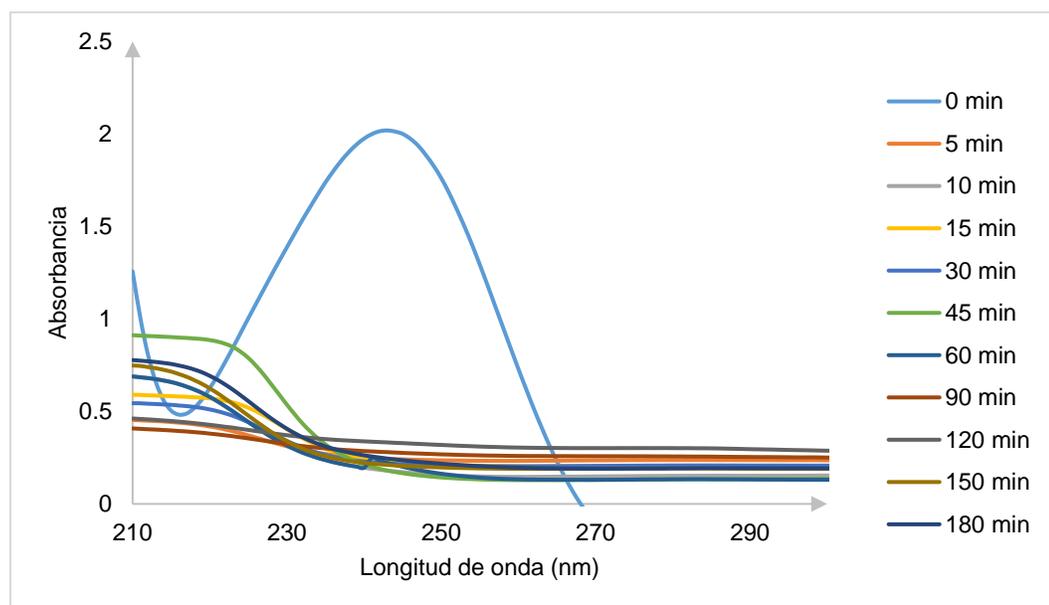
Para evaluar la formación y eventual degradación de compuestos aromáticos intermedios de soluciones acuosas, formados durante el proceso de reacción de degradación fotocatalítica, las muestras se analizaron por espectrofotometría UV-Vis. El paracetamol tiene una banda de absorción máxima de 243 nm que coincide con los enlace C=C del anillo aromático. Esta banda representa la transición de un estado fundamental a uno más activo, con la misma distribución de electrones pero con una ligera diferencia en la energía vibratoria (Aguilar et al., 2011).

El pico característico ($\lambda = 243$ nm) desapareció gradualmente durante el tiempo de tratamiento. En la Figura 18a, partiendo de una concentración de 80 mg L⁻¹, se observa que el fármaco se degrada casi totalmente con 15 minutos de tratamiento. En cambio, para 50 y 10 mg L⁻¹ (Figura 18b y 18c), la degradación de ACT es más rápida y efectiva, esto con 10 y 5 minutos de tratamiento, respectivamente. Lo anterior es atribuido a que después de un cierto tiempo de irradiación, la banda de absorción máxima

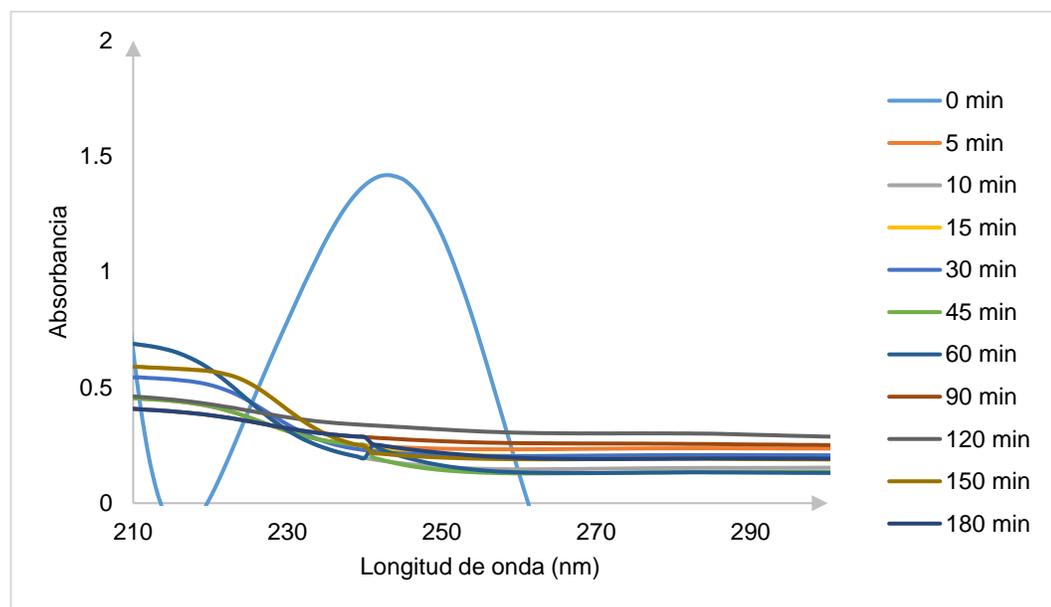
disminuye como resultado de la degradación química del anillo aromático de la molécula de paracetamol.



a)



b)



c)

Figura 18. Espectros UV-Vis de ACT después del tratamiento de fotoelectrooxidación: **a)** 80 mg L⁻¹, **b)** 50 mg L⁻¹, **c)** 10 mg L⁻¹.

La Figura 18 indica que cuando la concentración de paracetamol es menor, la degradación es más rápida y la conversión total tiene lugar en menos tiempo. Por el contrario, cuando la concentración es alta, la degradación requiere más tiempo (Aguilar et al., 2011). Lo anterior se contrapone al hecho de que a mayor concentración, la degradación es más eficiente, esto puede derivarse de que a menor concentración, el fármaco está más disperso, por lo que se degrada mejor, pero no se mineraliza del todo.

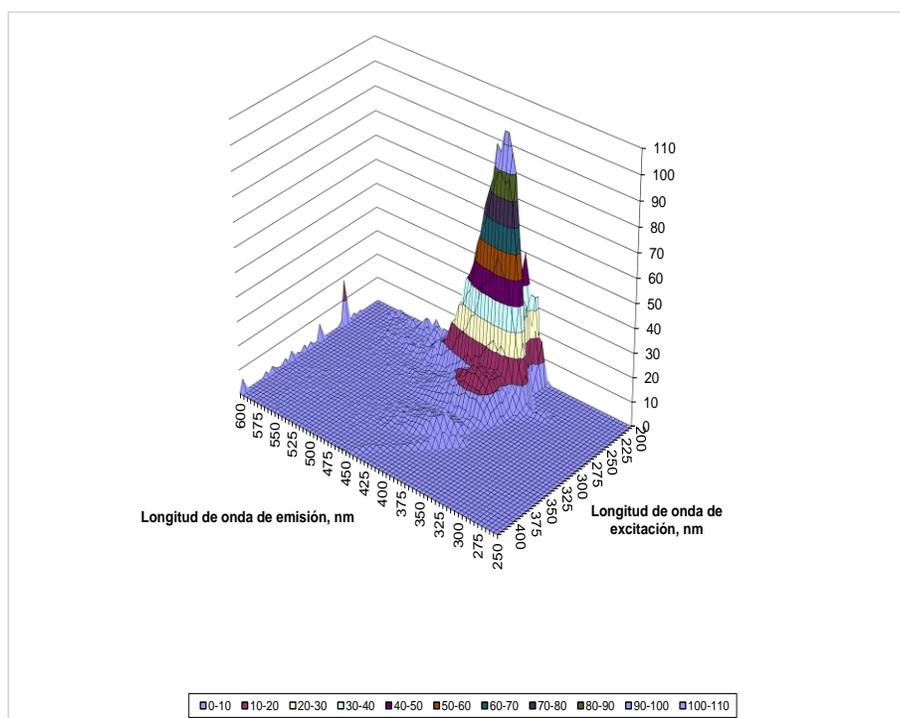
6.4.1. Espectroscopia de fluorescencia después de la fotoelectrooxidación

Las Figuras 19, 20 y 21 muestran las EEM-3D de las muestras finales analizadas. La Tabla 25 muestra las propiedades de fluorescencia de los picos encontrados visualmente. El paracetamol presentó dos picos de fluorescencia a una concentración inicial de 28 mg L⁻¹.

La IF de ambos picos de fluorescencia disminuyó después del tratamiento fisicoquímico, indicando que el paracetamol se degradó con el tratamiento (Tabla 25). Sin embargo, la ubicación de ambos picos ($\lambda_{exc}/\lambda_{em}$) se movió longitudes de onda más cortas después del tratamiento. La traslación de los picos A y B del paracetamol se debe a la ruptura de grupos aromáticos y a la eliminación de diversos grupos funcionales durante el tratamiento fotoelectroquímico.

Tabla 25. Propiedades de fluorescencia de los picos del paracetamol.

Muestra	Pico A			Pico B		
	λ_{exc}	λ_{em}	IF, UAF	λ_{exc}	λ_{em}	IF, UAF
ACT inicial de 28 mg L ⁻¹	215	402.5	188.03	290	405.5	55.04
ACT final de 10 mg L ⁻¹	240	383.5	108.41	275	387.0	19.38
ACT final de 50 mg L ⁻¹	240	399.0	36.26	270	388.5	7.60
ACT final de 80 mg L ⁻¹	240	398.5	24.92	280	387.0	4.06



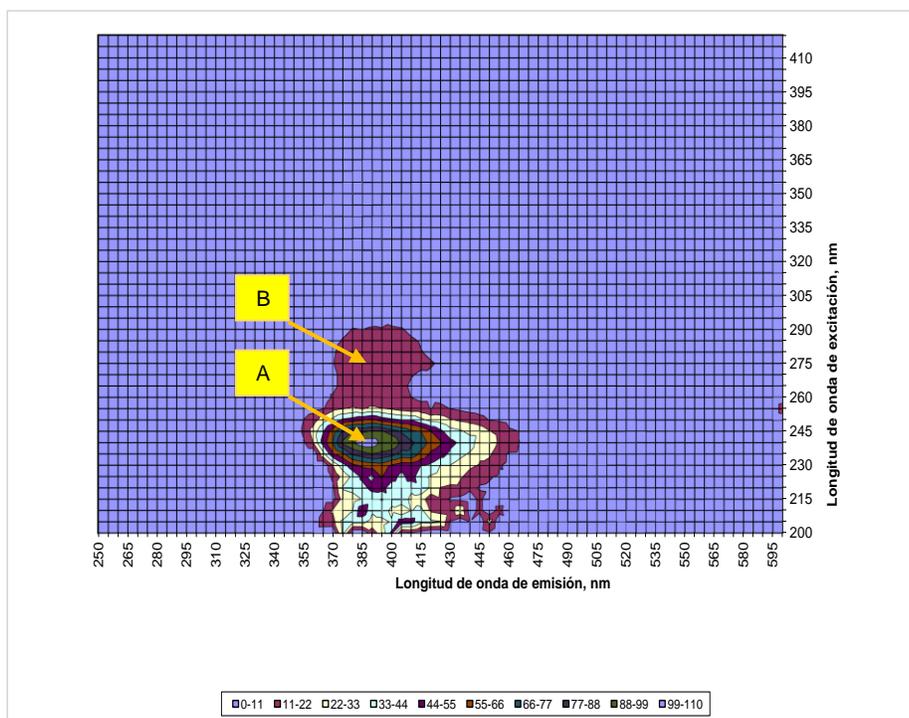
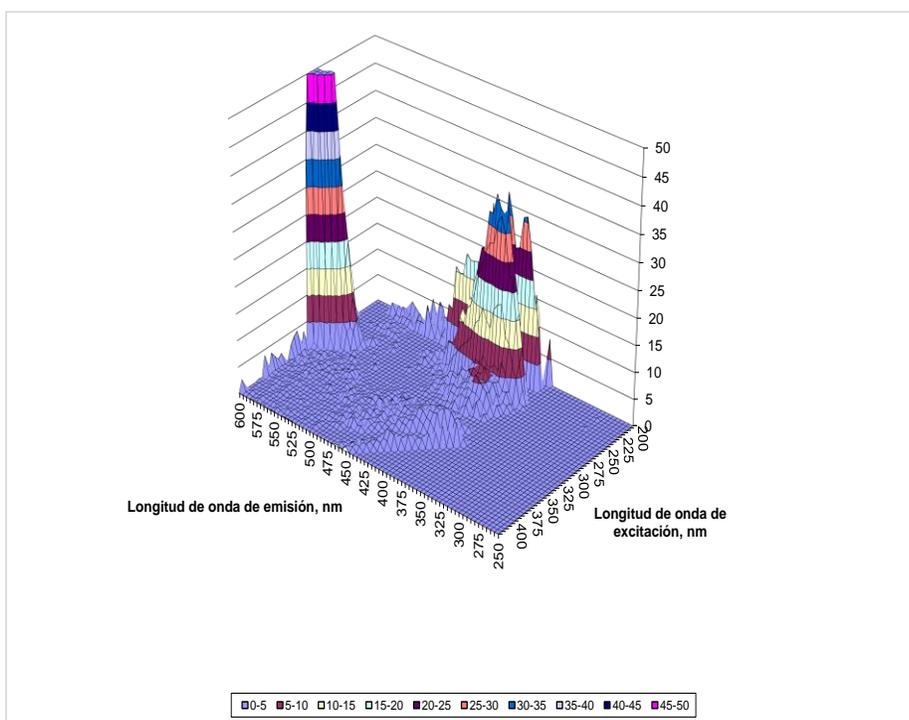


Figura 19. EEM-3D de paracetamol (concentración inicial de 10 mg L⁻¹) después del tratamiento de fotoelectrooxidación.



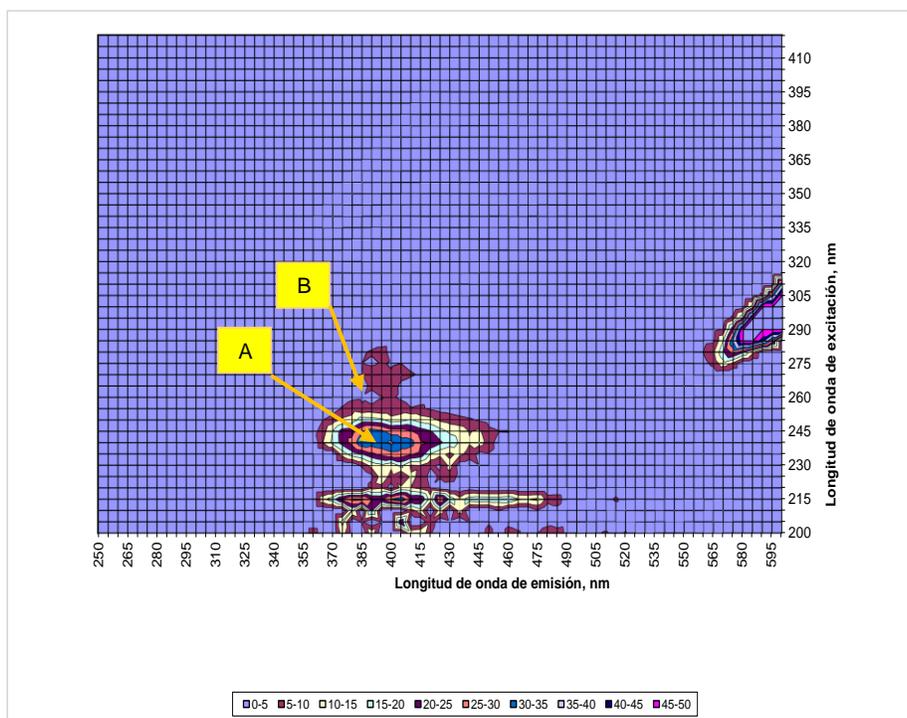
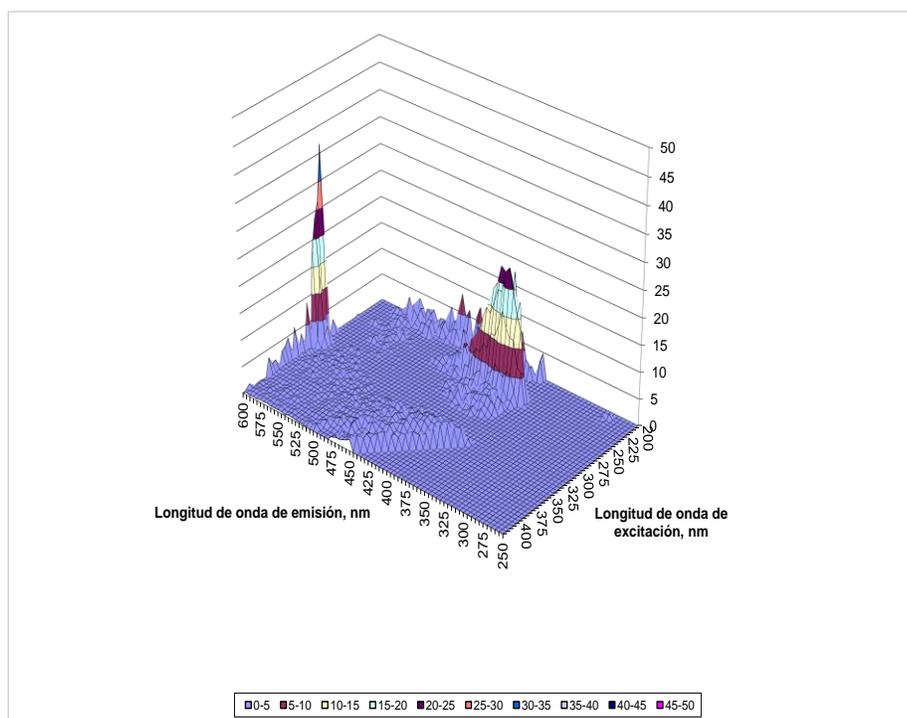


Figura 20. EEM-3D de paracetamol (concentración inicial de 50 mg L^{-1}) después del tratamiento de fotoelectrooxidación.



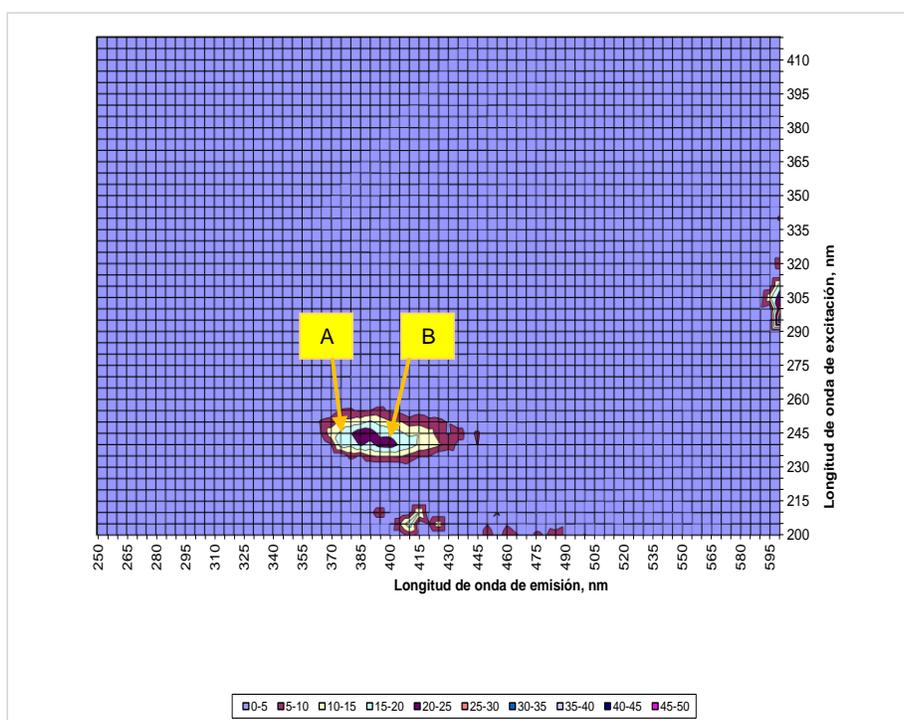


Figura 21. EEM-3D de paracetamol (concentración inicial de 80 mg L⁻¹) después del tratamiento de fotoelectrooxidación.

6.4.2. FT-IR después de la fotoelectrooxidación

En la Figura 22 se presentan los espectros IR después del tratamiento de fotoelectrooxidación para concentraciones iniciales de 80, 50 y 10 mg L⁻¹. Al comparar con el espectro IR de paracetamol en solución acuosa (100 mg L⁻¹) sin tratamiento, se observa que la presencia de las bandas representativas de la molécula asociadas a los grupos funcionales presentes en la molécula: -CH₃ terminal (2975.65 cm⁻¹), los enlaces C=C del anillo aromático (2167.16, 2048.56, 1872.09 y 1636.42 cm⁻¹) y el C-N de aminas (1251.23 cm⁻¹) han desaparecido como consecuencia de la degradación y mineralización del fármaco, lo cual es consistente con la espectroscopia de fluorescencia.

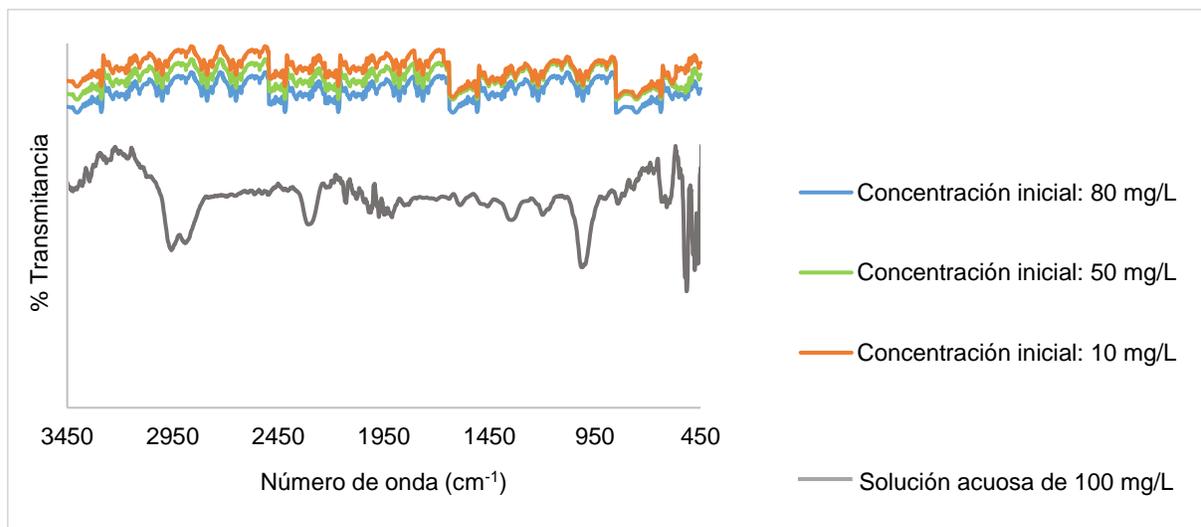


Figura 22. Espectros IR de paracetamol después del tratamiento de fotoelectrooxidación para diferentes concentraciones de ACT.

6.5. Estudio cinético para la degradación del N-(4-hidroxifenil) acetamida

El paracetamol puede destruirse completamente mediante el uso de un ánodo de DDB y su cinética sigue una reacción de pseudo primer orden con una velocidad constante independiente del pH. La independencia del pH de la constante de velocidad del pseudo primer orden para paracetamol ($pK_a = 9.5$) indica la presencia de la misma especie electroactiva en todos los medios, probablemente su forma neutra (no cargada). Parece plausible asociar la mineralización más rápida del fármaco en medio ligeramente alcalino con la producción de compuestos más fácilmente oxidables que los formados en soluciones ácidas (Brillas et al., 2005).

En la Tabla 26 y la Figura 23 muestra el modelo cinético que sigue la degradación de paracetamol, es decir, las constantes de velocidad obtenidas en las condiciones de operación: 1.0 A, DDB-Fe y la presencia o ausencia de luz UV empleando una concentración inicial de 80 mg L^{-1} de ACT; así como el coeficiente de correlación y el tiempo de vida media. Con la participación de luz UV en el proceso de electrooxidación la constante de velocidad es mayor ($3.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), que en ausencia de este factor

($2.67 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), ya que como se ha descrito anteriormente la irradiación UV favorece la producción de radicales hidroxilo y por consiguiente una degradación más eficaz del fármaco. Las constantes cinéticas están estrechamente ligadas al tiempo de vida media del fármaco, por lo que en ausencia de luz UV este es de 25.956 min; mientras que para el tratamiento contrario (presencia de luz UV) es de 18.934 min.

Tabla 26. Modelo cinético para la degradación de ACT.

Condiciones de operación	Ecuación	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)} \left[\frac{0.693}{k} \right]$
1.0 A, DDB-Fe, presencia de luz UV	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0366t$	3.66×10^{-2}	0.9907	18.934
1.0 A, DDB-Fe, ausencia de luz UV	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0267t$	2.67×10^{-2}	0.9869	25.956

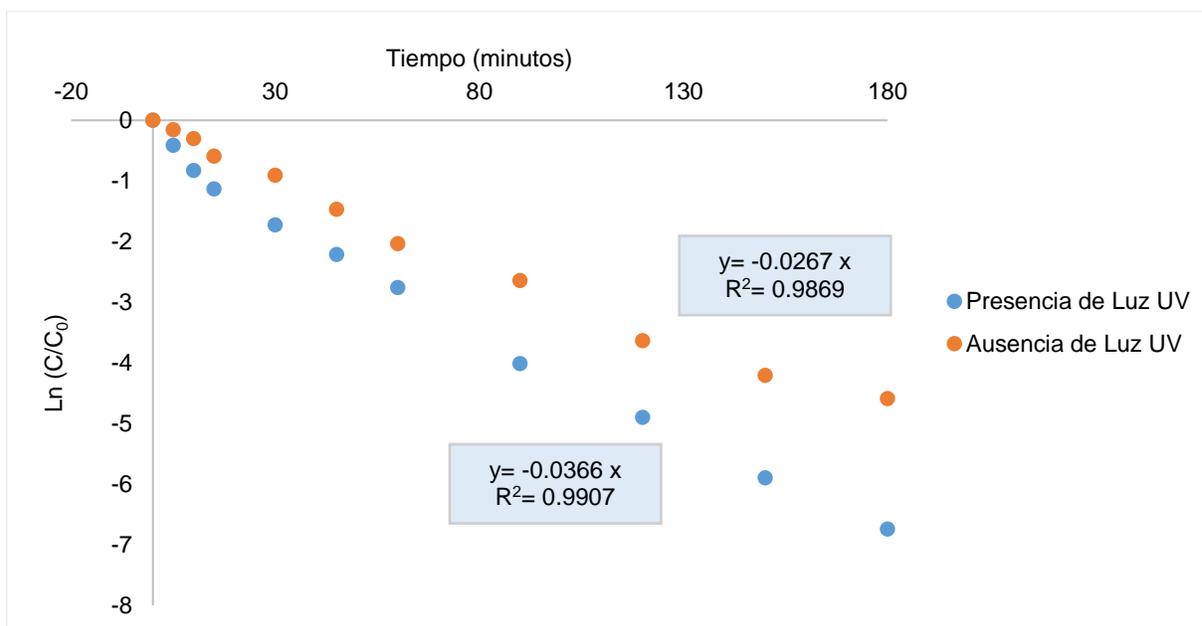


Figura 23. Representación gráfica del modelo cinético de degradación de paracetamol en presencia y ausencia de luz UV.

En comparación con el tratamiento de electrooxidación realizado por Brillas et al. (2005), donde utilizaron una configuración eléctrica (ánodo/cátodo) DDB-grafito, intensidad de corriente de 300 mA y un tiempo de tratamiento de hasta 6 horas; el proceso de fotoelectrooxidación aplicado en este trabajo, exhibe una constante de velocidad mayor

a la reportada por Brillas et al. (2005), esto atribuido principalmente a la presencia de luz UV, pero en general es provocado por la sinergia de los tres factores (1.0 A, DDB-Fe y presencia de luz UV). La constante de velocidad k es de $1.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, mientras que en el presente estudio fue de $3.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, con un tiempo de 3 h.

6.6. Mecanismo de reacción

Vogna et al. (2002) propone un mecanismo compuesto de varias etapas, el cual puede ajustarse al proceso de fotoelectrooxidación llevado a cabo. Las estructuras de los primeros productos aromáticos indican que tres reacciones iniciales de hidroxilación/oxigenación compiten como el paso inicial en la degradación (Figura 24). Estas reacciones implicarían el ataque del radical $\text{HO}\cdot$ sobre el anillo aromático que conduce a la hidroxilación de orto, meta y para con respecto al grupo hidroxilo.

Se pueden prever diferentes opciones mecanísticas para la hidroxilación (Figura 25).

Uno implicaría una reacción de sustitución directa para dar 1,4-hidroquinona, por un mecanismo similar al informado para el ácido salicílico, ácido 4-hidroxibenzoico o 4-clorofenol.

La otra ruta contemplaría la conversión del aducto radical primario en 4-acetilamino-4-hidroxi-2,5-ciclohexadienona, que se descompondría para producir 1,4-benzoquinona y acetamida.

En la tercera vía (Figura 25), la oxidación puede proceder a través de la abstracción del átomo de hidrógeno que conduce al radical fenoxilo de tipo semiquinona, que luego reaccionaría con un radical $\text{HO}\cdot$ u otra especie de oxígeno en la posición para.

Alternativamente, la oxidación adicional del radical fenoxilo podría conducir a la correspondiente quinoneimina, que podría ser susceptible a la hidrólisis para generar 1,4-benzoquinona.

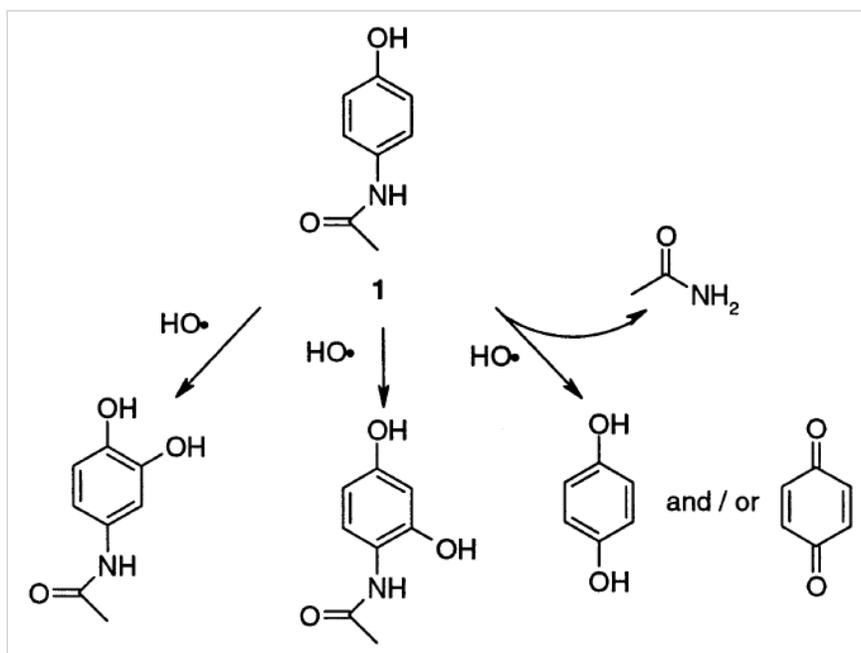


Figura 24. Hidroxilación de paracetamol en o, m y p (Vogna et al., 2002).

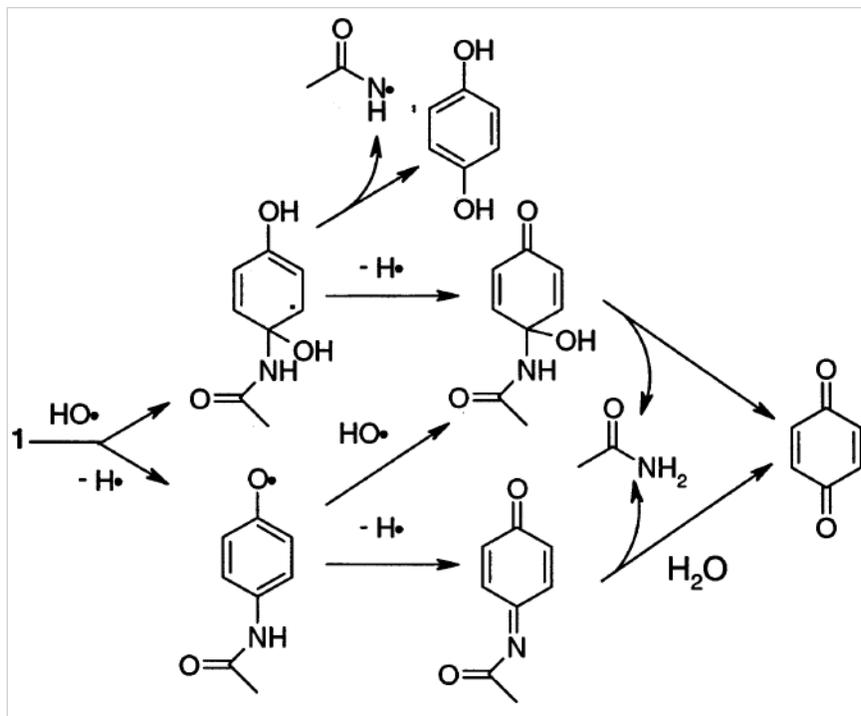


Figura 25. Mecanismos para la hidroxilación de paracetamol (Vogna et al., 2002).

6.7. Eficiencia de Corriente Instantánea (ECI)

La eficiencia de corriente instantánea (ECI) es la eficiencia en el momento de la electrooxidación (Linares et al., 2017). Esta se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$ECI = \frac{(C_0 - C_{\Delta t})}{8I\Delta t} FV \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde C_0 es la concentración inicial (mg L^{-1}), $C_{\Delta t}$ es la concentración a un Δt de diclofenaco (mg L^{-1}), F es la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V es el volumen en litros, I es la intensidad de corriente aplicada (1.0 A) y Δt es la diferencia de tiempo en segundos.

El incremento de la intensidad de corriente exhibe un efecto de aceleración en la destrucción de paracetamol por la aceleración de la tasa de producción de radicales hidroxilo, que es similar a los reportados en otras investigaciones. Sin embargo, el aumento en la intensidad de corriente da como resultado una disminución en la eficiencia de la corriente debido a la reacción secundaria de la evolución del oxígeno (Figura 26).

Era de esperarse dicho comportamiento, ya que para la concentración de 10 mg L^{-1} se debe tomar en cuenta que el contaminante se encuentra más disperso.

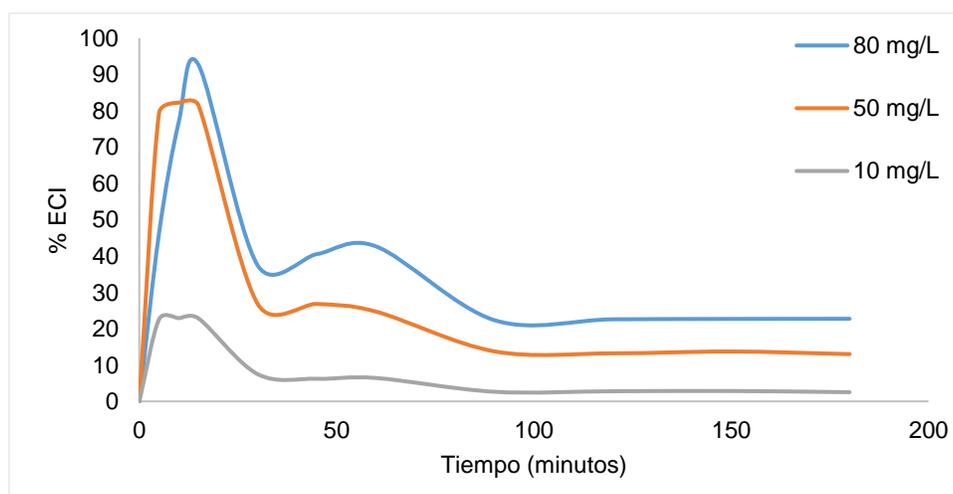


Figura 26. % de ECI en el proceso de fotoelectrooxidación a diferentes concentraciones iniciales.

7. CONCLUSIONES

Se empleó un sistema de oxidación electroquímica para degradar el paracetamol y sus productos intermedios de reacción/productos de oxidación en soluciones acuosas a diferentes concentraciones con éxito.

Aplicando las condiciones de operación óptimas determinadas con base en los resultados obtenidos por UV-Vis (1.0 A, configuración electródica DDB-Fe y presencia de luz UV) para la remoción de ACT y los productos intermedios/oxidación, se obtuvo una degradación total (100 %) en tiempos de reacción muy cortos (5-15 minutos) a diferentes concentraciones de ACT.

Estos resultados indican que la oxidación anódica con DDB es un método útil para la destrucción rápida y total de paracetamol y sus productos de oxidación, pero la reacción es más rápida y eficiente por efecto de la presencia de luz UV.

El proceso de fotoelectrooxidación es un método prometedor para la degradación de paracetamol en aguas residuales contaminadas, por lo cual es importante dar seguimiento a este POA fotoquímico, pues no se ha explorado anteriormente.

La degradación y la mineralización del paracetamol aumentaron al incrementar la concentración inicial del fármaco en solución acuosa. Esto supone una contradicción con el IBD calculado inicialmente, pero se cree, en la concentración de 10 mg L⁻¹ el fármaco se encuentra más disperso en el medio.

Las constantes de velocidad de degradación de paracetamol se incrementaron proporcionalmente al irradiar con luz UV (de 2.67×10^{-2} a $3.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

8. RECOMENDACIONES

Analizar concentraciones más pequeñas del N-(4-hidroxifenil) acetamida que se asemejen a las encontradas en cuerpos de agua naturales y en efluentes e influentes de PTAR.

Para elucidar el mecanismo de degradación del ACT obtenido con la aplicación del tratamiento de electrooxidación y fotoelectrooxidación, se recomienda aplicar técnicas analíticas complementarias para caracterizar las soluciones acuosas como HPLC, con lo cual se determine la naturaleza de los productos de degradación.

Realizar barridos UV-Vis de cada una de las corridas en los diez tiempos de monitoreo para verificar la degradación del mismo.

9. ANEXOS

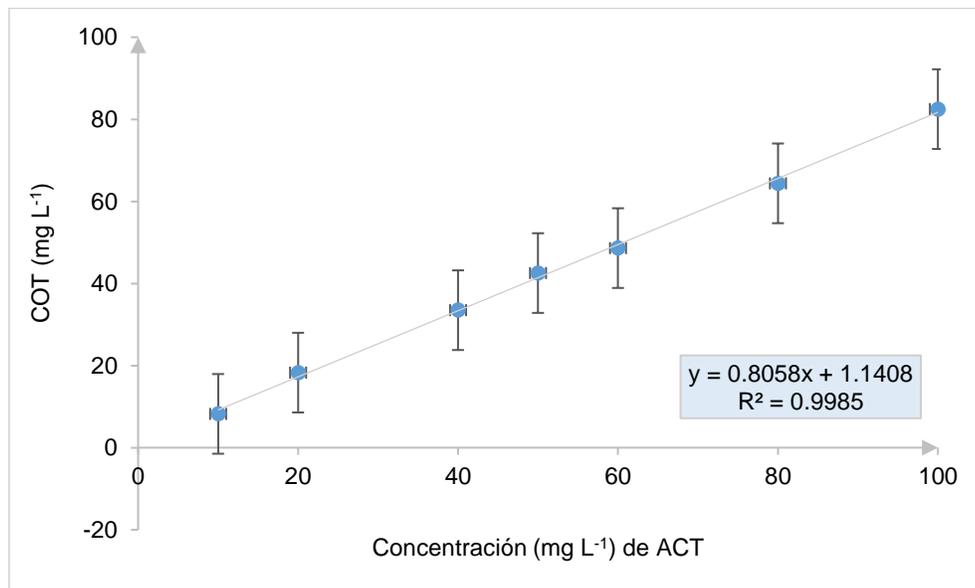


Figura 27. Curva de calibración de COT para ACT (10-100 mg L⁻¹).

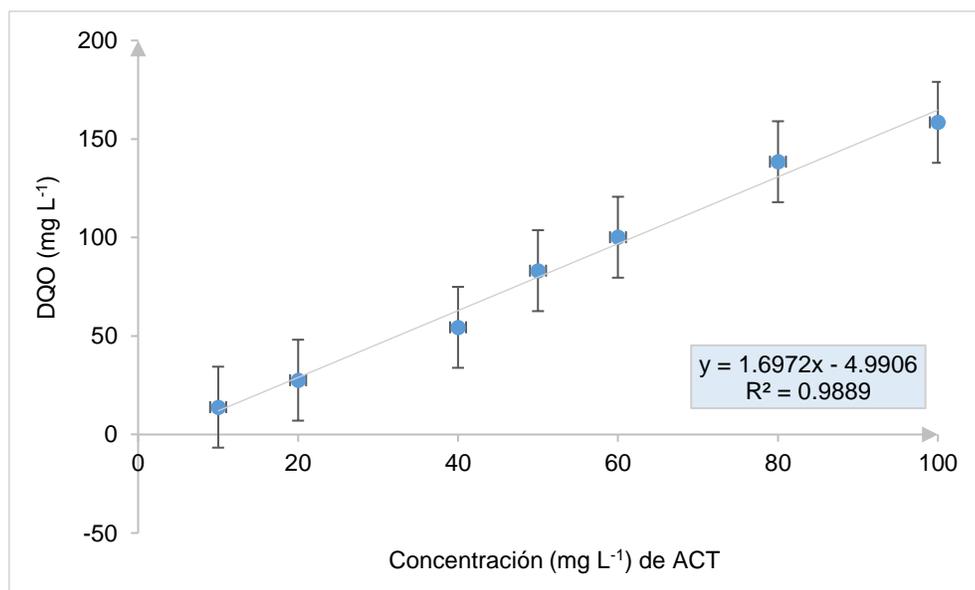


Figura 28. Curva de calibración de DQO para ACT (10-100 mg L⁻¹).

PRODUCTO ACADÉMICO

XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE) 2018, Cusco Perú



INFORMACIÓN IMPORTANTE PRESENTACIÓN

Datos personales

ID (Número de referencia): 122

Nombre y Apellidos: Ivonne Linares Hernández

Centro de trabajo: Universidad Autónoma Del Estado De México (uaemex)

Teléfono: +527222965550

País: Mexico

E-mail: ilinaresh@uaemex.mx

Apreciado/a Dra. Ivonne Linares Hernández,

Nos complace contactar de nuevo con usted desde la Agencia Organizadora del **XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**, que tendrá lugar en Cusco, Perú, del 3 al 8 de junio de 2018, para facilitarle información detallada en relación a su presentación en el Congreso:



DETALLES DE SU PRESENTACIÓN:

Título	Tratamiento del N-(4-hidroxifenil) acetamida en solución acuosa mediante oxidación electroquímica y fotoelectroquímica
Referencia Final	S1-P38
Estado de la Comunicación	Aceptado como poster
Tipo de Presentación	Póster
Tema	Electroquímica Ambiental e Industrial
Detalles de la Sesión	S1 - Sesión de póster 1 Jun 4, 2018 6:00 PM - 7:00 PM
Detalles de la Sesión	S1 - Sesión de póster 1 Jun 4, 2018 6:00 PM - 7:00 PM
Autor que presenta la Comunicación	Dra. Ivonne Linares Hernández Afiliações: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km. 14.5, carretera, Toluca- Atlaçomulco, C.P. 50200

Co-Autores	Química Ana Gabriela Sierra Sánchez Afilaciones: Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, S/N, C.P. 50120
Co-Autores	Maestra Monserrat Castañeda Juárez Afilaciones: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km. 14.5, carretera, Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200
Co-Autores	Dra Verónica Martínez Miranda Afilaciones: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km. 14.5, carretera, Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200
Co-Autores	Dra. Guadalupe Vázquez Mejía Afilaciones: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km. 14.5, carretera, Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200

	<p>Agencia Organizadora SIBAE 2018 Plaça Europa 17-19, 1ª planta 08908 L'Hospitalet de Llobregat Barcelona - España T. (0034) 93 882 38 78 sibae2018@barcelocongresos.com</p> <p>Política de Privacidad</p>
--	---

10. REFERENCIAS

- Aguilar, C., Montalvo, C., Ceron J., and Moctezuma, E. (2011). Photocatalytic Degradation of Acetaminophen. *Int. J. Environ. Res.*, 5(4), 1071-1078.
- Andreozzi, R., Vincenzo, C., Marotta, R., and Vogna, D. (2003). Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research*, 37, 993-1004.
- Balcioğlu, I., and Ötker, M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, 50, 85-95.
- Bernardes, A. (2008). Elektrochemische Abwasserbehandlung: Benutzung der Elektrodialyse und Photoelektrooxidation um Abwasserrecycling. *Internationale Alumni-Sommerschule: Trinkwasserversorgung und Abwasserbehandlung in Ballungsräumen Neue Anwendungen und Technologien*.
- Blanco, A. (2012). Procesos electroquímicos de oxidación avanzada aplicados a la recuperación de aguas contaminadas con el colorante azoico Direct Yellow-4. *Trabajo de investigación*. Universitat de Barcelona, 1-44.
- Bolton, J., and Cater, S. (1994). *Homogeneous Photodegradation of Pollutants in Contaminated Water: An Introduction*, Boca Ratón, EEUU: Lewis Publishers.
- Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P., Centellas, F., Rodríguez, R., and Garrido, J. (2005). Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, 58, 399-406.
- Brillas, E., and Sirés, I. (2015). Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 1-10.
- Cabrera, X., Fleites, M., and Contreras, A. (2009). Estudio del proceso de coagulación-floculación de aguas residuales de la empresa textil "desembarco del granma" a escala de laboratorio. *Tecn. Quím.*, 29(3), 64-73.
- Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre A., Fonseca, I., Carvalho, A., and Ania, C. (2010). Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chem. Engin. J.*, 163, 249-255.
- Cañizares, P., García, J., Lobato, J., and Rodrigo, M. (2003). Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 956-962.
- Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta.*, 39(11), 1857-1862.

Cruz, G., Rivas, I., González, K., Rapado, M., Chávez, A., Nuevas, L., and Jáuregui, U. (2016). Improving degradation of paracetamol by integrating gamma radiation and Fenton processes. *J. of Environ. Scien. and Healt., Part A*, 0(0), 1-6.

De Ahumada, J. I., et al., (2002), *Farmacología práctica para las diplomaturas en Ciencias de la Salud*, Madrid, España: Díaz de Santos.

De Luna, M., Briones, R., Su, C., and Lu, M. (2013a). Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere*, 90,1444–1448.

De Luna, M., Veciana, M., Colades, J., Su, C., and Lu, M. (2013b). Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes. *J. of the Taiw. Inst. of Chem. Eng.*, 1-6.

Domènech, X., et al. (s.f.). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.

El, A., Arias, C., Cabot, P., Centellas, F., Garrido, J., Rodríguez, R., and Brillas, E. (2012). Electrochemical incineration of sulfanilic acid at boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 87, 1126–1133.

Esparza, D. (2009). Programa Migración para la exportación automática de datos generados por el software Winlab a hojas de cálculo de Excel.

Forero, J., Ortiz, O., and Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Cienc., Tec. y Fut.*, 3(1), 97-109.

Gandini, D., Mahé, E., Michaud, P., Haenni, W., Perret, A., and Comninellis, C. (2000). Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 30, 1345-1350.

Glaze, W., Kang, J., and Chapin, D. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. and Eng.*, 9, 335-352.

Hamdaouia, O., and Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. of Hazard. Mat.*, 147, 381-394.

He, Y., Dong, Y., Huang, W., Tang, X., Liu, H., Lin, H., and Li, H. (2015). Investigation of boron-doped diamond on porous Ti for electrochemical oxidation of acetaminophen pharmaceutical drug. *J.I of Electro. Chem.*, 759, 167-173.

Kahrs, R. (1995). Principios generales de la desinfección. *Rev. Sci. Tech. Off. Int. Epiz.*, 14(1), 143-163.

Kümmerer, K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-a review. *Chemosphere*, 45, 957-969.

Kümmerer, K. (2008). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fates, Effects and Risks*, Berlin, Alemania: Springer Verlag.

Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.

Li, B., and Zhang, T. (2012). pH significantly affects removal of trace antibiotics in chlorination of municipal wastewater. *Water research*, 46, 3703-3713.

Lin, A., and Tsai, Y. (2009). Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Sci. of the Tot. Environt.*, 407, 3793-3802.

Linares, I., Barrera, C., Valdés, M., Almazán, T., Castañeda, M., and Lugo, V. (2016). Soft drink wastewater treatment by electrocoagulation-electrooxidation processes. *Env. Tech.* 1-36.

Lintelmann, J., Katayama, A., Kurihara, N., Shore, L., and Wenzel, A. (2003). Endocrine disruptors in the environment (IUPAC technical report). *Pur. and Appl. Chem.*, 75(5), 631-681.

Litter, M. (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Hdb. Env. Chem*, 2, 325-366.

López, C., et al. (2017). *Tratamiento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseño*, Inglaterra: IWA Publishing.

López, J., García, F., González, M., Capparelli, A., Oliveros, E., Hashem, T., and Braun, A. (2000). Hydroxyl Radical Initiated Photodegradation of 4-Chloro-3, 5-dinitrobenzoic Acid in Aqueous Solution. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 137, 177-184.

López, M., and Espinoza, E. (2016). Degradation of Acetaminophen and Its Transformation Products in Aqueous Solutions by Using an Electrochemical Oxidation Cell with Stainless Steel Electrodes. *Water*, 8(383), 1-12.

López, M. (2017). *Tratamiento de residuos urbanos o municipales*, Madrid, España: CEP.

Mahamuni, N., and Adewuyi, Y. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultras, Sonochem.*, 17, 990-1003.

Metcalf and Eddy (2003). *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. New York, EEUU: McGraw-Hill.

Martínez, C., Hernández, F., Ferro, S., Quiroz, M., and De Battisti, A. (2006). Oxidación electroquímica: Una alternativa para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. *Afinidad*, 63(521), 26-34.

Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. Arizona, EEUU: Limusa Wiley.

Moya, A. (1995). Aprovechamiento de lactosueros por fermentación. Producción de ácido L-láctico. *Tesis doctoral*. Universidad de Castilla-La Mancha. 248-249.

- Oliver, A., Green, P., Voulvoulis, N., and Lester, J. (2007). Questioning the Excessive Use of Advanced Treatment to Remove Organic Micropollutants from Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5085-5089.
- Patiño, K., Arroyave, S., and Marín, J. (2011). Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Inf. Tech.*, 23(2), 41-52.
- Pignatello, J., Oliveros, E., and MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction y Related Chemistry. *Environ. Sci. and Tech.*, 36, 1-84.
- Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J., Budzinski, H., and Elbaz, F. (2006). Consequences of Treated Water Recycling as Regards Pharmaceuticals and Drugs in Surface and Ground Waters of a Medium-sized Mediterranean Catchment. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5282-5288.
- Ramos, N. (1999). Determinación de principios activos en fármacos mediante el uso de técnicas fluorimétricas. *Tesis doctoral*. Universidad de Jaén-Andalucía. 25-30.
- Rivera, J., Sánchez, M., Ferro, M., Prados, G., and Ocampo, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 1-11.
- Roberts, P., and Thomas, K. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*, 356, 143-153.
- Rodríguez, O., Peralta, J., Goonetilleke, A., and Bandala, E. (2017). Treatment Technologies for Emerging Contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.*, 1-91.
- Rudolf C., Hans. (1986). *Fundamentos de la química general e inorgánica*. Barcelona, España: Editorial Reverté. 737, 755 p.p.
- SINIA. (s.f.). *Tratamiento y reuso de aguas residuales*. Parte 2.
- Sigma-Aldrich. (2018). Acetaminophen, analytical standard. Germany: *Sigma-Aldrich*. Recuperado de <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/a3035?lang=es®ion=MX>
- Su, C., Bellotindos, L., Chang, A., and Lu, M. (2013a). Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor. *J. of the Taiwan Instit. of Chem. Eng.*, 44, 310-316.
- Su, C., Cada, C., Dalida, M., and Lu, M. (2013b). Effect of UV light on acetaminophen degradation in the electro-Fenton process. *Sep. and Purif. Tech.*, 120, 43-51.
- Sumi, T., Saitoh, T., Natsui, K., Yamamoto, T., Atobe, M., Einaga, Y., and Nishiyama, S. (2012). Anodic Oxidation on a Boron-Doped Diamond Electrode Mediated by Methoxy Radicals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 1-5.

Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., and d'Ischia, M. (2002). Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H₂O₂-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and ¹⁵N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products. *J. Org. Chem.*, 67, 6143-6151.

Wang, J., and Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *J. of Env. Manag.*, 182, 620-640.

Waterston K., Weijun, J., Bejan, D., and Bunce, N. (2006). Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. *J. Appl. Electrochem.*, 36, 227-232.

Wu, S., Zhang, L., and Chen, J. (2012). Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 96, 875-884.

Yeo, T., Tan, I., Abdullah, M. (2012). Development of adsorption air-conditioning technology using modified activated carbon – A review. *Ren. and Sust. Energ. Rev.*, 16, 3355-3363.

Zayas, T., Geissler, G., and Hernández, F. (2007). Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. *J. of Environ. Sci.*, 19, 300-305.

Zwiener, C., and Frimmel, F. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Wat. Res.*, 34(6), 1881-1885.