



Adsorción y Fotodegradación de Analgésicos Antiinflamatorios no Esteroidales con el prototipo ADSORFENTON

Sánchez Enríquez José^{1,*}, Esquivel Miranda Naylen Aliodette¹, Barragán Alejo Jesús Antonio¹
& Bernot Castillo Alejandra Stephanya¹

¹Universidad Mexiquense del Bicentenario, Unidad de Estudios Superiores, Tultitlan.

*profe_sanchezuest@hotmail.com

Resumen

El presente proyecto de investigación tiene la finalidad de presentar la adsorción y fotodegradación de los fármacos Diclofenaco, Ibuprofeno, Naproxeno, Paracetamol y Aspirina (AINE'S) en soluciones de diferentes concentraciones donde se pasan de forma independiente por el prototipo ADSORFENTON, conformado por una columna de adsorción rellena de carbón activado proveniente de cáscara de naranja y cascarilla de coco, acoplada a un fotorreactor tubular en el cual pasa la solución eluída de la columna de carbón activada previa mezcla con el reactivo Fenton y suspensión de dióxido de titanio, así se fotodegrada el remanente no adsorbido de la columna, cuantificando las soluciones por espectroscopía ultravioleta para así determinar las condiciones adecuadas de adsorción, fotodegradación y circulación de las soluciones de AINE'S a través del prototipo referido.

Los valores adsorbidos y fotodegradados fueron, para Ibuprofeno 94%, Naproxeno 81%, Diclofenaco 91%, Ácido acetil salicílico 89.25% y Paracetamol 49.45%. El prototipo ADSORFENTON demostró ser eficaz y económico para la adsorción y fotodegradación de los AINE'S referidos.

Palabras claves: AINE'S, adsorción, fotodegradación, ADSORFENTON, fármacos.

Abstract

The purpose of this research project is to present the adsorption and photo degradation of the drugs Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen, Paracetamol and Aspirin (NSAID'S) in solutions of different concentrations where they are passed independently through the ADSORFENTON prototype, made up of a column of adsorption filled with activated carbon from orange peel and coconut shell, coupled to a tubular photo reactor in which the eluted solution from the activated carbon column passes after mixing with the Fenton reagent and titanium dioxide suspension, thus photodegrading the non-adsorbed remnant of the column, quantifying the solutions by ultraviolet spectroscopy in order to determine the appropriate conditions for adsorption, photo degradation and circulation of the NSAID solutions through the aforementioned prototype.

The adsorbed and photodegraded values were 94% for Ibuprofen, 81% Naproxen, 91% Diclofenac, 89.25% acetylsalicylic acid and 49.45% Paracetamol. The ADSORFENTON prototype proved to be effective and economical for the adsorption and photo degradation of the referred NSAIDs.

Keywords: NSAIDs, adsorption, photodegradation, ADSORFENTON, pharmaceuticals.

Recibido: 03 de enero de 2023. Aceptado: 10 de marzo de 2023. Publicado: 14 de abril de 2023.

1. Introducción

Actualmente, el consumo de medicamentos en México genera un aumento de los residuos de estos, los cuales se desechan en los ecosistemas naturales y son de difícil degradación. Estos residuos de fármacos



producen diferentes efectos adversos dependiendo del tipo de medicamento, la concentración, el tiempo de exposición y la sensibilidad de los organismos expuestos. Los productos farmacéuticos son un grupo diverso de compuestos químicos empleados en medicina humana y veterinaria para la cura y control de enfermedades, combate al dolor y control natal entre muchas otras. Recientemente y con el desarrollo de técnicas analíticas sofisticadas, una gran variedad de fármacos, han sido detectados en efluentes de agua residual, superficial y mantos acuíferos en concentraciones que van de los ng/L a los µg/L según reportan [1, 2]. Dentro de los AINE'S de mayor consumo destacan el Naproxeno, Ibuprofeno, Paracetamol, Diclofenaco y Ácido acetil salicílico, los cuales han llegado a medios acuíferos ocasionando daño a algunos seres vivos por los llamados contaminantes emergentes que se encuentren en el tratamiento de las aguas negras será forzoso para atenuar los efectos ecotóxicos. Diversas investigaciones han sugerido un vínculo entre la existencia de fármacos en efluentes naturales y alteraciones en el sistema endocrino de ciertas especies de animales reportadas [5, 6].

Aunque más de tres cuartas partes del planeta Tierra se encuentran cubiertas por agua, menos del 3% corresponde a agua sin sal; de esta cantidad, cerca del 70% se encuentra congelada en polos y glaciares, 30% se localiza en mantos acuíferos, y sólo un 1%, localizado en ríos, lagos, arroyos y humedales, es accesible para los seres humano [8]. La disponibilidad de agua sin sal no es la única problemática a la cual se deben enfrentan las actuales sociedades humanas; la calidad del líquido es quizá un asunto de principal importancia, ya que puede ser capaz de influir de manera directa en los pobladores hacia su salud y a la integridad de las biósferas acuáticas. Sin un tratamiento adecuado, las aguas residuales que vuelven a entrar en el ciclo hidrológico pueden contaminar gravemente los objetos del subsuelo y la superficie y no pueden reutilizarse en una variedad de aplicaciones. A pesar de esto, se estima que menos del 2% de las ciudades del mundo cuentan con plantas de tratamiento, por lo que del 85% al 90% de las aguas residuales quedan sin tratar antes de ser reintroducidas en el sistema de alcantarillado natural [5]. Por tanto, el uso sostenible del agua, además de la conciencia sobre el uso racional de los líquidos y el desarrollo de infraestructuras eficientes de captación, almacenamiento y distribución, requiere también un tratamiento adecuado de las aguas residuales generadas por las actividades humanas [7].

Para determinar los efectos de los residuos de los fármacos en el medio ambiente se realizan estudios de ecotoxicidad aguda, a medio y a largo plazo en diferentes especies representativas de los niveles tróficos distintos de los ecosistemas tanto acuáticos como terrestres. Ver tabla 1.

Ibuprofeno	Acuático	<i>Hydra attenuata</i>	LC ₅₀ : 22.36 mg/L (96 h)	Sobre la morfología
			EC ₅₀ : 1.65 mg/L (96 h)	
			NOEC: 0.1 mg/L (96 h)	
			LOEC: 1 mg/L (96 h)	
			EC ₅₀ : 3.85 mg/L (96 h)	Sobre la alimentación
			<i>L. minor</i>	EC ₅₀ : 22 mg/L (96 d)
		<i>Oryzias latipes</i>	LC ₅₀ > 100 mg/L (96 h)	Mortalidad
		<i>Planorbis carinatus</i>	LC ₅₀ : 17.1 mg/L (72 h)	Sobre la supervivencia
	NOEC: 1.02 mg/L (21 d)		Sobre el crecimiento	
		<i>T. platyurus</i>	LC ₅₀ : 19.59 mg/L (24 h)	Mortalidad
Terrestre	<i>E. foetida</i>	LC ₅₀ : 64.80 mg/kg (-)	Mortalidad	
	<i>R. sativus</i>	Sin datos	Sobre la germinación	
	<i>L. sativa</i>	Sin datos	Sobre la germinación	
Naproxeno	Acuático	<i>B. calyciflorus</i>	EC ₅₀ : 0.56 mg/L (48 h)	Inhibición del crecimiento
		<i>C. dubai</i>	EC ₅₀ : 0.33 mg/L (7 d)	Inhibición del crecimiento
			EC ₅₀ : 66.37 mg/L (24 h)	Inmovilización



		<i>D. magna</i>	EC ₅₀ : 166.3 mg/L (24 h)	Inmovilización
		<i>D. subspicatus</i>	EC ₅₀ >320 mg/L (48 h)	Inhibición del crecimiento
		<i>Hydra attenuata</i>	LC ₅₀ : 22.36 mg/L (96 h)	Sobre la morfología
			EC ₅₀ : 2.62 mg/L (96 h)	
			NOEC: 1 mg/L (96 h)	
			LOEC: 5 mg/L (96 h)	
			EC ₅₀ : 2.68 mg/L (96 h)	Sobre la alimentación
	<i>L. minor</i>	EC ₅₀ : 24.2 mg/L (48 h)	Inhibición del crecimiento	
	<i>P. subcapitata</i>	EC ₅₀ : 31.92 mg/L (72 h)	Inhibición del crecimiento	
	Terrestre	<i>R. sativus</i>	Sin datos	Sobre la germinación
<i>L. sativa</i>		Sin datos	Sobre la germinación	
Paracetamol	Acuático	<i>D. rerio</i>	LC ₅₀ : 378 mg/L (48 h)	Mortalidad
		<i>D. magna</i>	EC ₅₀ : 30.1 mg/L (48 h)	Inmovilización
			EC ₅₀ : 26.6 mg/L (96 h)	Inmovilización
		<i>O. latipes</i>	LC ₅₀ > 160 mg/L (48 h)	Mortalidad
		<i>Tetrahymena pyriformis</i>	EC ₅₀ : 112 mg/L (48 h)	Inhibición del crecimiento
	Terrestre	<i>E. foetida</i>	LC ₅₀ : 693.50 mg/kg (-)	Mortalidad

Tabla 1. Efectos ecotóxicos de algunos analgésicos no opiáceos. **Simbología:** Compto.; compartimento; EC50: Concentración que produce el efecto en el 50% de la población; LC50: Concentración que produce mortalidad en el 50% de la población; LOEC: Concentración mínima con efecto observable; NOEC: Concentración máxima sin efecto observable [6].

Como se observa en la tabla 1, los analgésicos de uso común si están produciendo efectos adversos en algunos seres vivos, en el caso particular del naproxeno [3] reporta que la Lenteja de agua (*L. minor*) se ve afectada en su crecimiento por la presencia de naproxeno en concentración de 24.2 mg/L en 48 horas. La pulga de agua (*C. dubia*) también se ve afectada inhibiendo su crecimiento en concentraciones de 0.33 mg/L durante 7 días. El alga verde (*Desmodesmus suspicatus*) inhibe su crecimiento con concentraciones mayores a 320 mg/L en 48 horas. Estos son algunos datos del efecto del naproxeno en medios acuíferos y considerando que la cantidad de naproxeno inalterado que se elimina por la orina humana es del 95% entonces los efectos ecotóxicos de estos fármacos son de consideración y por tanto debe eliminarse de las aguas de residuales para que no lleguen a los mantos acuíferos.

De hecho, las plantas de tratamiento de agua no están diseñadas para eliminar los productos farmacéuticos de sus afluentes, ya que los medicamentos están diseñados para ser moléculas químicamente muy estables y, por lo tanto, difíciles de biodegradar en el medio ambiente. En la tabla 2, se muestra la concentración de algunos AINE'S en plantas tratadoras de aguas residuales con las siglas PTAR en varios países [14].

País	AINE'S	Concentración reportada (µg/L)	
		Media; (Min-Max)	
		Afluente	Efluente
Reino Unido	Ibuprofeno	23.2; (7.741-33.764)	3;1 (1.979-4.239)
	Diclofenaco	0.98;(0.901-1.036)	0.38; (0.261-0.598)
	Acetaminofén	27.34;(5.529-69.570)	< LD
España	Ibuprofeno	84;(34-168)	7.1; (0.24-28)
	Diclofenaco	1.50;(0.20-3.60)	0.90; (0.14-2.20)
	Acetaminofén	134;(29-246)	0.22; (< LD-4.3)
Grecia	Ibuprofeno	< LD	< LD
	Diclofenaco	(0.012-0.560)	(0.010-0.365)
Suiza	Ibuprofeno	(0.240-28)	(1.750-4.500)



	Diclofenaco	(1.300-2.900)	(0.140-2.200)
Irlanda	Ibuprofeno	0.760-3.204	< LD
	Diclofenaco	< LD	(0.743-2.478)
Corea del Sur	Ibuprofeno	0.30; (< LD-0.58)	0.07; (< LD-0.31)
	Diclofenaco	2.59; (< LD-0.58)	1.97; (< LD-10.96)
	Acetaminofén	0.07	0.06
Japón	Ibuprofeno	0.67; (0.407-1.130)	(0.002-0.177)
China	Diclofenaco	0.318	0.204
Canadá	Ibuprofeno	6.77; (4.10-10.21)	0.31; (0.11-2.77)
	Diclofenaco	0.17; (0.05-2.45)	0.11; (0.07-0.25)
Estados Unidos	Ibuprofeno	(41.63-182.9)	(< LD-4.06)
	Diclofenaco	(< LD-0.014)	(0.008-0.177)
Brasil	Ibuprofeno	0.337	0.084
	Diclofenaco	0.785	0.20
Uruguay	Ibuprofeno	2.5; (NR-5)	7.14; (NR-14.28)
	Diclofenaco	1.25	3.56; (NR-12.50)
	Acetaminofén	3-75; (NR-10)	17.85; (NR-39.27)

Tabla 2. Concentración de algunos AINE'S en PTAR en varios países. **Simbología:** Min: Valor mínimo; Max: Valor máximo; LD: Limite de detección; NR: No reportado [14].

Se puede apreciar en la tabla número 2 la persistencia de ibuprofeno, diclofenaco y acetaminofén en afluentes de los países como Reino Unido, España, Uruguay, Corea del Sur. En el resto de los países señalados en la tabla sólo se detectó la presencia de Diclofenaco e Ibuprofeno. Estos medicamentos existen por su alto consumo y por su fácil disponibilidad ya que son de venta libre, no requieren prescripción médica y tienen un costo relativamente bajo.

En la figura 1, la presencia de AINE'S en el ambiente ocupa el mayor porcentaje 16% muy seguido de los antibióticos con un 15% y ya en tercer lugar se encuentran los agentes *hipolipemiantes* en sangre. La presencia de AINE'S en medios acuosos es innegable, y encontrar formas de desechar estos medicamentos de manera eficiente y económica debe ser una prioridad [3].

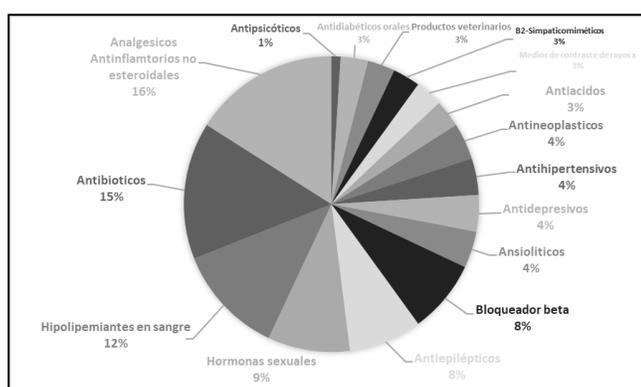


Fig. 1. Clases terapéuticas detectadas en los medios acuáticos en porcentaje. Datos recolectados de 134 artículos publicados entre 1997 y 2009 [3].

Algunas de las técnicas fisicoquímicas utilizadas para eliminar fármacos de medios acuosos son los procesos de oxidación avanzada, adsorción, AOP's (por sus siglas en ingles) y filtración por membrana. [1, 4-12]. De todas ellas, los AOP's son hasta ahora, los únicos métodos que han permitido la descomposición del fármaco, mineralización a sustancias más simples y los posibles metabolitos de esto. Aunque las técnicas de adsorción se han aplicado con éxito a la eliminación de varios fármacos, estos compuestos

aún se almacenan en el adsorbente sin degradarse y, si no se manipulan adecuadamente, se desorberán gradualmente en el medio ambiente.

Los AOP's son métodos de oxidación basados en la generación de especies altamente reactivas, principalmente OH⁻, para la destrucción de moléculas objetivo. Si bien estas técnicas se han aplicado para degradar diferentes contaminantes orgánicos como pesticidas, herbicidas, tensioactivos y compuestos fenólicos a lo largo de los años, recientemente se ha informado de su uso en la eliminación de productos farmacéuticos con resultados prometedores. Entre los diversos métodos clasificados como AOP, cuatro son los más comúnmente estudiados para la eliminación de productos farmacéuticos de aguas residuales y superficiales: fotólisis, reacciones de Fenton y foto-Fenton, ozonización y fotocátalisis heterogénea. Ver figura 2.

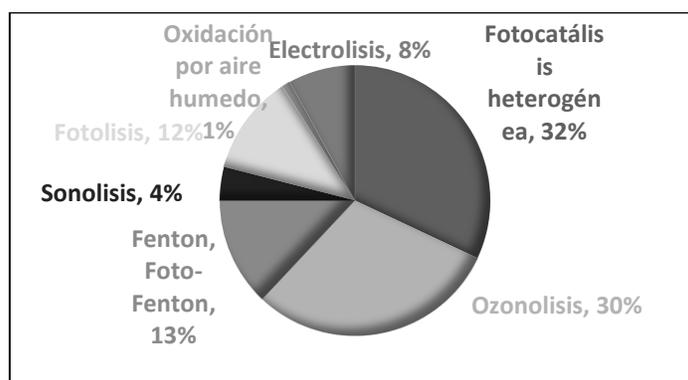


Fig. 2. Distribución de AOP's empleados en la degradación de productos farmacéuticos.

Las metodologías para degradar fármacos o removerlos de compartimentos ambientales ofrecen ventajas y desventajas ya sea en costo o efectividad de remoción, en este sentido el presente proyecto combina dos métodos que son la adsorción de fármacos por una columna de adsorción rellena con carbón activado proveniente de cascarilla de coco y cáscara de naranja y la fotodegradación con dióxido de titanio y con reactivo Fenton ya que la columna está acoplada a un fotorreactor tubular por el cual pasará la solución eluída de la columna de carbón activado previa mezcla con el reactivo fenton, en el reactor tubular se fotodegrada el remanente no adsorbido por la columna de carbón activado, de manera que se suman las eficacias de ambos métodos para remover los fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINE'S) de soluciones acuosas para obtener mejores resultados de remoción mayor al 90%.

Es por lo que el presente proyecto de investigación "Adsorción y Fotodegradación de Analgésicos Antinflamatorios no Esteroidales con el prototipo ADSORFENTON" tiene el propósito de adsorber y fotodegradar a los medicamentos AINE'S como el Naproxeno, Paracetamol, Ibuprofeno, Diclofenaco, y *Ácido acetyl salicílico* mejor conocido como Aspirina en diferentes concentraciones las soluciones de cada uno con el equipo llamado ADSORFENTON.

2. Teoría

El proceso de fotodegradación es una reacción química que consiste en la destrucción de contaminantes orgánicos mediante el uso de rayos ultravioleta, los cuales se pueden encontrar en la luz solar y con lámparas UV. Dicho proceso inicia en el momento en que las moléculas orgánicas presentes en el agua puedan absorber los fotones que han sido conducidos por la luz UV. Sin embargo, es posible favorecer

aún más la degradación si se añaden catalizadores como dióxido de titanio o agentes oxidantes como el reactivo Fenton que está formado por sulfato ferroso en solución acuosa y peróxido de hidrógeno.



Al irradiar TiO_2 en su forma alargada, con una longitud de onda inferior a los 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia.



2.1. Cinética química

El cálculo se realizó en base a datos experimentales con el fármaco naproxeno ajustándose a una cinética de segundo orden a continuación, se muestran la tabla y gráfico correspondiente obteniendo así una R de 0.9603 lo que nos indica una correlación fuerte.

Tabla 3. Datos experimentales de la cinética de la reacción. La degradación de naproxeno empleando reactivo 3 ml de Fenton y 3 ml de dióxido de Titanio

Tiempo (s)	Concentración (mol/L)	LN [NPX]	1/[NPX]
0	4.19E-03	-5.474	238.426
900	4.63E-04	-7.678	2159.475
1800	4.39E-04	-7.732	2279.208
2700	4.08E-04	-7.803	2448.936
3600	3.83E-04	-7.867	2609.977
5400	3.41E-04	-7.982	2928.753
7200	2.72E-04	-8.210	3677.316
9000	2.38E-04	-8.341	4193.078
10800	1.95E-04	-8.542	5126.949
12600	1.80E-04	-8.623	5560.386

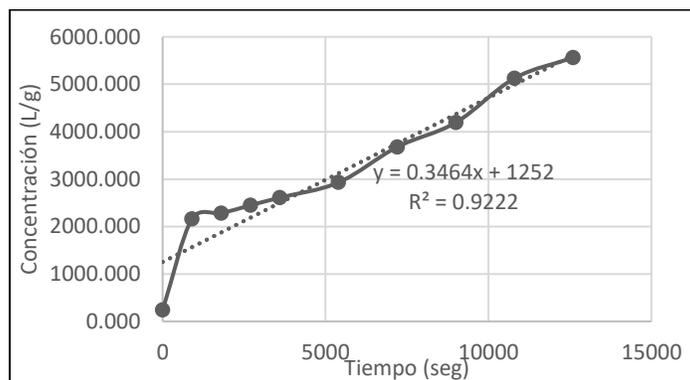


Fig. 3. Cinética de segundo orden.

Como se observa nuestro fotorreactor se encuentra en el segundo orden, lo que nos señala que la velocidad va dependiendo del cuadrado de la concentración de nuestra degradación de naproxeno, teniendo la constante de velocidad específica de -0.1732 s^{-1} .

$$\frac{1}{[A]_t} = 2kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (3)$$

$$\therefore \frac{d[\text{Fenton}]}{dt} = -0.1732 [\text{Fenton}]^2 \frac{1}{s}$$



Posteriormente se calcula la velocidad de reacción como se muestra en la tabla 4, esto debido a que se muestra una variación del tiempo a su concentración ya que no es lineal. La velocidad de la reacción es obtenida por cada uno de los tiempos ya que esta depende de su concentración que va disminuyendo a la degradación de naproxeno siendo el reactivo limitante.

$\Delta[\text{NPX}]$	Δt	$-r_a = \Delta C_a / \Delta t$
-	-	-
-3.73E-03	900.000	-4.15E-06
-2.43E-05	900.000	-2.70E-08
-3.04E-05	900.000	-3.38E-08
-2.52E-05	900.000	-2.80E-08
-4.17E-05	1800.000	-2.32E-08
-6.95E-05	1800.000	-3.86E-08
-3.34E-05	1800.000	-1.86E-08
-4.34E-05	1800.000	-2.41E-08
-1.52E-05	1800.000	-8.45E-09

Tabla 4. Velocidades de reacción

2.2. Hidrodinámica

La capacidad que tiene nuestra solución al deformarse es de 1223.5 kg/m^3 que pasa a través del fotorreactor tubular. Por lo que esta cantidad de masa está determinada en nuestro volumen alimentado. Por otro lado, la resistencia de nuestra solución al flujo es de $1.12 \times 10^{-3} \text{ N/m}^2$ la cual está relacionada con la fricción interna en el líquido de nuestro fotorreactor tubular. Como nuestro Reynolds nos indica que es de 102.66 esto quiere decir que nos encontramos en nuestro régimen de flujo laminar (Ver tabla 5).

Concepto	Formula	Resultado
Densidad promedio	$\rho_{prom} = \frac{\sum \rho_i}{\eta \rho_i} \quad (4)$	$1223.5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Viscosidad promedio	$\mu_{prom} = \frac{\sum \mu_i}{\eta \mu_i} \quad (5)$	$1.123 \times 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
Número de Reynolds	$e = \frac{DV\rho}{\mu} \quad (6)$	102.66

Tabla 5. Datos obtenidos del fluido.

2.3. Diseño del reactor

Se alimentará con 1700 ml de la solución de naproxeno y del reactivo Fenton en el fotorreactor tubular con un tiempo de 15 min. La cantidad de agua que fluye es de $1.88 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, la cual sabemos que $3.71 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ es la velocidad a la que pasa el flujo a través del serpentín del fotorreactor. El tiempo que tarda nuestro fluido en el reactor para que lleve a cabo la reacción es de 1937 segundos.

Concepto	Formula	Resultado
Caudal	$Q = \frac{V}{t} \quad (7)$	$1.88 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$
Área de la base	$A = \frac{B+b}{2} * h \quad (8)$	0.282 m^2
Área del serpentín	$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (9)$	$5.067 \times 10^{-4} \text{ m}^2$
Velocidad con la base	$v = \frac{Q}{A} \quad (10)$	$6.667 \times 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}}$

Velocidad del serpentín	$v_s = \frac{Q}{A}$ (11)	$3.71 \times 10^{-3} \frac{m}{s}$
Factor de fricción	$F = \frac{64}{Re}$ (12)	0.624
Volumen del reactor del serpentín	$V = L * A$ (13)	$3.648 \times 10^{-3} m^3$
Tiempo de residencia hidráulico	$TRH = \frac{V}{Q}$ (14)	1937 s
Potencia	$P = \tau h Q$ (15)	0.0274 J
Caída de presión	$\Delta P = \frac{64 L \rho V^2}{Re D 2}$ (16)	400.8599 Pa

Tabla 6. Datos del fotorreactor tubular.

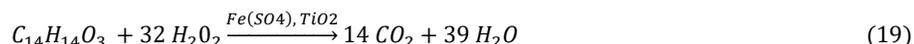
Necesitamos nuestro factor de fricción o el coeficiente de resistencia de Darcy-Weisbach (f) ya que nos indica las pérdidas de carga en una tubería debido a la flexión, se ocupó la ecuación 17 que representa la ecuación de Darcy para cada balance de cada accesorio ocupando la tabla 7.

Concepto	Formula	Resultado
Codos de 90°	$h_f = f \frac{LV^2}{D2g}$ (17)	$1.57 \times 10^{-4} m$
Tees		$1.75 \times 10^{-5} m$
Válvula de globo		$5.95 \times 10^{-4} m$
Línea de succión		$4.37 \times 10^{-7} m$
Balance para pérdidas totales		$h_{codos} + h_T + h_{válvula} + h_{succión} = h_{totales}$ (18)

Tabla 7. Pérdidas de carga del fotorreactor tubular.

2.4. Balance de materia

El balance de materia se obtiene con el fármaco naproxeno, siendo que tenemos la ecuación 19.



Obteniendo los números de moles y masas totales de la entrada y salida del fotorreactor tubular, como se muestra en la figura 4. La conversión de eficiencia del fotorreactor es del 59%, sin embargo, cuando se junta la tecnología con la columna de adsorción esta eficiencia aumenta al 95% de todo el prototipo.

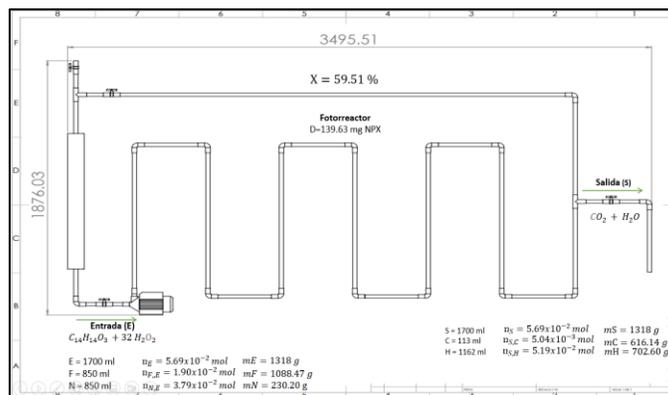


Fig. 4. Balance de materia para el fotorreactor tubular.

2.5. Datos termodinámicos

La entalpía de reacción es exotérmica ya que no ocurre al menos que se utilice energía y su equilibrio disminuye. En este caso, la entropía es de 2184.8 J/mol K° ya que se tiene la energía no utilizable para



realizar trabajo, siendo que el sistema es desordenado, esta sucede espontáneamente a bajas temperaturas, por otra parte, la energía libre de Gibbs de la reacción es negativa, lo que indica que va hacia los reactivos. Sin embargo, la energía que se requiere para degradar el 100%, se necesita la energía de un fotón teniendo una relación de los fotones necesarios para degradar el naproxeno.

Concepto	Formula	Resultado
Entalpia de reacción	$\Delta Hr = (\sum n * \Delta Hf_p) - (\sum n * \Delta Hf_r) \quad (20)$	$-3710.55 \frac{kJ}{mol}$
Entropía	$\Delta Sr = (\sum n * \Delta Sp) - (\sum n * \Delta Sr) \quad (21)$	$2184.821 \frac{J}{K \cdot mol}$
Energía libre de Gibbs	$\Delta G^0 = \sum V_i G^0_i \quad (22)$	$-18586.3956 \frac{kJ}{mol}$
Energía requerida para una degradación al 100%	$E = h * v \quad (23)$	$5.22 \times 10^{-19} J$

Tabla 8. Datos termodinámicos del fotorreactor tubular

2.6. Balance de energía

Para que la masa ingrese al sistema es necesario efectuar un trabajo sobre los alrededores para empujar esta masa y que pueda salir. La energía cinética depende de factores velocidad y la masa, cuanto mayor sea su velocidad asimismo la masa, por lo que se efectúa una velocidad mínima. Ya que nuestro sistema no tiene aceleración, no se eleva ni cae, entonces es 0. Debido a que en el fotorreactor y sus alrededores hay una mínima variación de temperatura entonces $Q = 0$ y el proceso se denomina adiabático.

Concepto	Formula	Resultado
Energía potencial	–	0
Energía cinética	$Ek = \frac{1}{2} * m * v^2 \quad (24)$	$9.0705 \times 10^{-6} J$
Energía interna	$\Delta U = \Delta Ek + \Delta Ep \quad (25)$	$-18586.3956 \frac{kJ}{mol}$

Tabla 9. Balance de energía del fotorreactor tubular

2.7. Escalamiento

Los números adimensionales por ocupar en el prototipo y modelo se garantiza que los resultados son comparables en las distintas escalas en la que se producen los fenómenos, por lo que el fotorreactor tubular está basado en la similitud geométrica, ocupando los números de Reynolds, Freud y Euler, estos números adimensionales cumplen escalas de igualdad junto con el teorema de Buckingham. La escala longitudinal por manejar para nuestro modelo-prototipo será 1/10.

Concepto	Formula	Resultado
Reynolds	$Re = \frac{DV\rho}{\mu} \quad (26)$	$V = 7.41 \times 10^4 \text{ m/s}$
Froude	$Fr = \frac{V}{\sqrt{g \cdot L}} \quad (27)$	$Lp = 0.288 \text{ m}$
Euler	$Eu = \frac{\Delta P}{\rho * v^2} \quad (28)$	$\Delta P = 1731.389 \text{ Pa}$

Tabla 10. Escalamiento del fotorreactor tubular.

Podemos trabajar con escalas distintas para la velocidad, ya que, en el caso dado, la longitud de escala ya está establecida en el modelo siendo que se debe aumentar la velocidad al orden 10 veces superior.

En el caso del número de Froude sucede lo mismo, se hace la comparación teniendo en cuenta que todas las variables pueden ser sometidas en escalamiento, ocupando en el serpentín 288 cm, lo cual se reduce bastante a lo que se tenía en el modelo. Por otra parte, en el número de Euler podemos obtener una caída de presión para nuestro prototipo que sea de 1731 pascales debido a la altura que obtiene el motor con la inclinación del fotoreactor tubular.

3. Metodología experimental

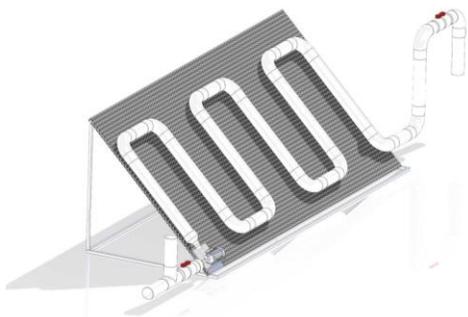
1. Preparar una solución de diclofenaco (DCF) disolviendo 500 mg de DCF en 1 litro de agua al 100%.



2. Tomar 50 ml de la solución madre y hacer diluciones de esta para posteriormente obtener su curva de calibración.



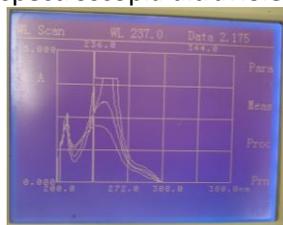
4. Una vez realizada el análisis de la muestra de DCF, abrir la válvula de paso para que la solución continúe su flujo hacia el reactor tubular, la solución será impulsada por la bomba y se abrirá la válvula del reactivo fenton para que en el reactor tubular se fotodegrade.



3. Pasar el litro de solución anterior por la columna de carbón activado y en el fondo de la columna recolectar una muestra para analizarla por espectroscopía ultravioleta con su respectiva longitud de onda.



5. En la salida del reactor tubular se toma una muestra y se analiza por espectroscopía ultravioleta.



6. Si el resultado del análisis no es menor del 5% de DCF con respecto a la cantidad inicial que de colocó en la columna de adsorción entonces se recircula la muestra por el fotoreactor hasta que se obtenga el valor referido.





8. Se procederá de manera análoga con los demás fármacos, disolviéndolos en un cosolvente, de una dosis médica y se continúa como en los pasos 2 y 3. Realizar los cálculos correspondientes.



7. Se lavará la columna de adsorción para continuar con los demás fármacos.



4. Resultados experimentales

Se realizaron las desviaciones estándar de los miligramos y porcentajes adsorbidos del ibuprofeno utilizando la ecuación 29 donde n es el valor de número de muestras; teniendo un valor total de 2 para todos los casos. Siendo que la desviación estándar en miligramos, para la adsorción es de 0.6968 y de fotodegradación 0.9298 por lo que el promedio de los datos, son menos dispersos entre ambos, por lo cual se entra en el rango de aceptación ± 2 .

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})}{n - 1}} \quad (29)$$

Se probó el prototipo ADSORFENTON con una solución de ibuprofeno (IBP) de 400 ppm del laboratorio Química Son's, disolviéndolas en etanol al 75%. Se hizo su respectiva cuantificación por NaOH; la cantidad adsorbida es de 319.399 mg, equivalente a 81.25%, sin adsorber es de 73.91 mg. Esta se introdujo al fotoreactor. En la tabla 11 se muestra la cantidad de IBP fotodegradada y adsorbida.

Cantidad de IBP Adsorbida mg (A)	Cantidad de IBP Fotodegradada mg (FD)	A + FD	% Remoción	% Remanente
319.399	51.21	370.61	94.0	6.0%

Tabla 11. Resultados de adsorción y fotodegradación de IBP con el prototipo ADSORFENTON

Al igual que con el fármaco ibuprofeno se continuó realizando las desviaciones estándar, pero con el segundo fármaco que fue el naproxeno. En ello se realizó las desviaciones estándar de los miligramos y porcentajes adsorbidos del naproxeno utilizando la ecuación 29 donde n es el valor de número de muestras; teniendo un valor total de 2 para todos los casos. Teniendo así las desviaciones estándar en miligramos para la adsorción es de 1.275 y para la fotodegradación de 0.152, por lo que el promedio los datos son menos dispersos entre ambos, por lo cual se entra en el rango de aceptación ± 2 .

Por otra parte, se realizó 5 diluciones a partir de la solución estándar con una concentración de 0.5 mg/ml las cuales se analizaron por espectroscopía UV en 340 nm, estas se muestran en el gráfico de la figura 5 teniendo una R de 0.9998 es decir una correlación positiva casi perfecta.

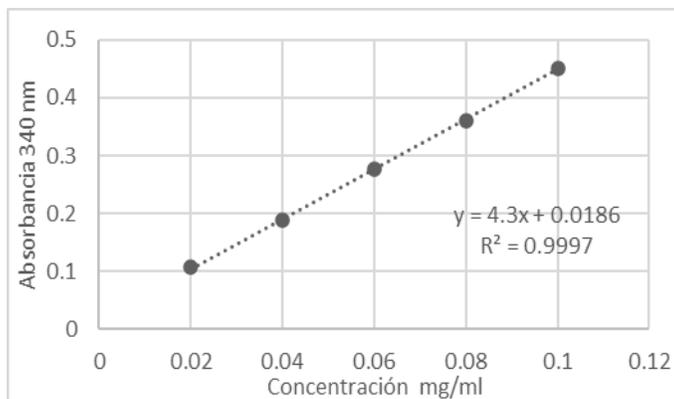


Fig. 5. Curva de Naproxeno.

Se probó el prototipo ADSORFENTON con una solución de naproxeno (NPX) de 500 ppm. del laboratorio Maver disolviéndose en etanol al 75%. Se hizo su respectiva cuantificación por NaOH; la cantidad adsorbida es de 265.37 mg, equivalente a 53.07%, sin adsorber es de 234.63 mg. Esta cantidad se introdujo al fotoreactor. En la tabla 12 se muestra la cantidad de NPX fotodegradada y adsorbida.

Cantidad de NPX Adsorbida mg (A)	Cantidad de NPX Fotodegradada mg (FD)	A + FD	% Remoción	% Remanente
265.37	139.63	405.0	81.0	19.0

Tabla 12. Resultados de adsorción y fotodegradación de NPX con el prototipo ADSORFENTON

Para el fármaco diclofenaco se realizaron 5 diluciones a partir de la solución estándar con una concentración de 0.1 mg/ml las cuales se analizaron por espectroscopía UV en 275 nm, estas se muestran en el gráfico de la figura 6 teniendo una R de 0.9994 es decir una correlación positiva casi perfecta.

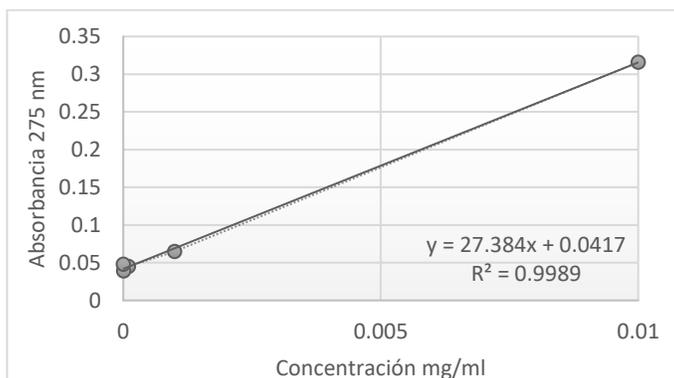


Fig. 6. Curva de Diclofenaco.

Se probó el prototipo ADSORFENTON con una solución de Diclofenaco (DCF) de 100 ppm del laboratorio Neolpharma, disueltos en agua al 100%. Se hizo su respectiva cuantificación por espectroscopia ultravioleta; la cantidad adsorbida es de 87.60 mg, equivalente a 87.59%, sin adsorber es de 12.41 mg.



Esta cantidad se introdujo al fotoreactor. En la tabla 13 se muestra la cantidad de DCF fotodegradada y adsorbida.

Cantidad de DCF Adsorbida mg (A)	Cantidad de DCF Foto degradada mg (FD)	A + FD	% Remoción	% Remanente
87.59	3.41	91.0	91.0	9.0

Tabla 13. Resultados de adsorción y fotodegradación de DCF con el prototipo ADSORFENTON.

Para el fármaco paracetamol se realizaron al igual 5 diluciones a partir de la solución estándar con una concentración de 0.5 mg/ml las cuales se analizaron por espectroscopía UV en 237 nm, esta se muestra en la figura 7 teniendo una R de 0.9250 es decir una correlación positiva de asociación muy alta.

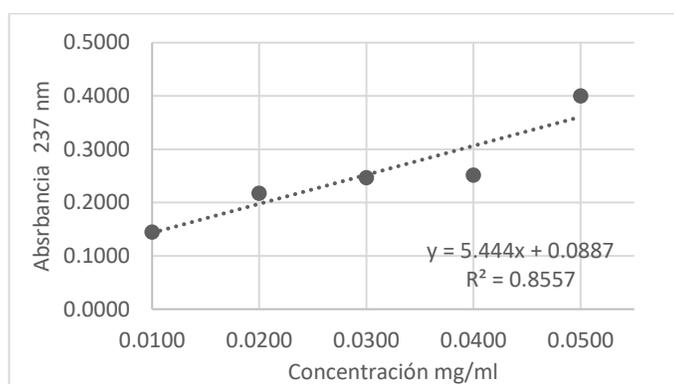


Fig. 7. Curva de Paracetamol.

Se probó el prototipo ADSORFENTON con una solución de Paracetamol (PCT) de 500 ppm del laboratorio Maver, disueltos en etanol al 100%. Se cuantifico por espectrómetro de UV; la cantidad adsorbida es 61.279 mg, equivalente a 49.02%, sin adsorber es 63.721 mg. Esta cantidad se introdujo al fotoreactor. En la tabla 13 se muestra la cantidad de PCT fotodegradada y adsorbida. Como se observa es el 50% no se fotodegrado, ni adsorbió considerando que el porcentaje de fotodegradación es muy bajo, no es conveniente pasarlo con el reactivo fenton y el dióxido de titanio por lo que este se volvería a recircular solo por la columna esperando que se adsorba el otro 50% restante.

Cantidad de PCT Adsorbida mg (A)	Cantidad de PCT Foto degradada (FD) mg	A + FD	% Remoción	% Remanente
61.279	0.538	61.817	49.45	50.55

Tabla 14. Resultados de adsorción y fotodegradación de PCT con el prototipo ADSORFENTON.

Para el fármaco aspirina se realizaron 4 diluciones a partir de la solución estándar con una concentración de 0.5 mg/ml las cuales se analizaron por espectroscopía UV en 280 nm, estas se muestran la figura 8 teniendo una R de 0.9936 es decir una correlación positiva muy alta.

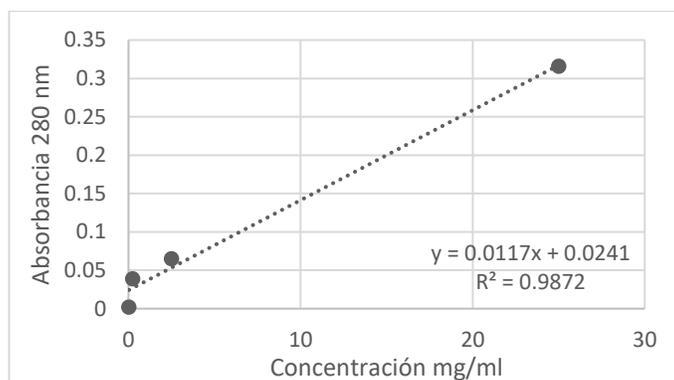


Fig. 8. Curva de Aspirina.

Se probó el prototipo ADSORFENTON con una solución de Aspirina (AAS) de 500 ppm del laboratorio Bayer, disueltos en etanol al 100%. Se analizó por espectrómetro de UV; la cantidad adsorbida es 433.772 mg, equivalente a 86.75%, sin adsorber es 66.228 mg. Esta cantidad se introdujo al fotoreactor. En la tabla 14 se muestra la cantidad de AAS fotodegradada y adsorbida.

Cantidad de AAS Adsorbida mg (A)	Cantidad de AAS Foto degradada (FD) mg	A + FD	% Remoción	% Remanente
433.772	12.471	446.242	89.25	10.75

Tabla 15. Resultados de adsorción y fotodegradación de AAS con el prototipo ADSORFENTON.

Las curvas estándar realizada de los fármacos aspirina, diclofenaco y paracetamol muestran correlaciones bastante próximas a 1 lo cual indica que si hay una fuerte correlación entre la concentración y la absorbancia de estos fármacos siendo que es lineal el comportamiento por lo que es posible cuantificarse de manera confiable la cantidad de los fármacos referidos.

Como se observa en el prototipo ADSORFENTON ha adsorbido y fotodegradado los cinco fármacos AINES implementados, los cuales se resumen a continuación, en la tabla 15 con los porcentajes de fotodegradación, adsorción, remoción, y remanente.

Fármaco	%Adsorción (A)	%Fotodegradación (F)	%Remante	%Remoción
Aspirina	86.75%	18.83%	10.75%	89.25%
Diclofenaco	87.59%	27.48%	9.0%	91.0%
Ibuprofeno	81.03%	72.36%	6.0%	94.0%
Paracetamol	49.02%	0.84%	50.55%	49.45 %
Naproxeno	53.07%	59.51%	19.0%	81.0%

Tabla 16. Resultados de adsorción y fotodegradación de los cinco fármacos AINES con el prototipo ADSORFENTON

Los resultados obtenidos con el prototipo ADSORFENTON, muestran que si se adsorbe y fotodegrada a los AINE'S de ácido acetil salicílico 89.25%, ibuprofeno 94%, diclofenaco 91% paracetamol 49.45% y naproxeno 81% con diferentes porcentajes tanto de adsorción como de fotodregación sumados. Sin embargo, en el caso del paracetamol este prototipo presenta un portaje bajo en comparación con los otros fármacos. Es portante indicar que estos resultados fueron cuantificados sin recirculación por el reactor tubular. Habría que realizar la recirculación para aumentar el porcentaje de remoción del paracetamol y optimizar la remoción de los otros fármacos.



5. Conclusiones

El prototipo ADSORFENTON si adsorbe el 81.03% (319.40 mg) de Ibuprofeno con un remante de 74.86 mg., 53.07% (265.37 mg) de Naproxeno con un remante de 234.63 mg., 87.59% (87.59 mg) de Diclofenaco con un remante de 12.41 mg., 86.75% (433.77 mg) de Aspirina con un remante de 66.23 mg. y 49.02% (61.28 mg) de Paracetamol con un remante de 63.72 mg.

Al igual fotodegrada el 72.36% de Ibuprofeno (54.17 mg) con un remante de 23.65 mg, 59.51 % de Naproxeno (139.63 mg.) con un remante de 95.0 mg., 27.48% de Diclofenaco (3.41 mg) con un remante de 9.0 mg., 18.83% de Aspirina (12.47 mg) con un remante de 53.76 mg. y 0.84% de Paracetamol (0.54 mg) con un remante de 63.14 mg.

El porcentaje de remoción de Ibuprofeno es de 94.0%, de Naproxeno 81.0 %, de Diclofenaco 91.0%, de Aspirina 89.25% y de Paracetamol 49.45%.

6. Agradecimientos

Agradecemos al COMECYT por el apoyo parcialmente otorgado a través de la Beca para Estudiantes, profesores e investigadores destacados en ciencia y tecnología COMECYT-EdoMex., #22EC2084, #22EC2077 y #PA22882.

7. Referencias

- [1] Moreno Ortiz V. C., Martínez Núñez J. M., Kravzov Jinich J., Pérez Hernández L. A., Moreno Bonett C. y Altgracia Martínez M., "Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente", *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 44(4), 2013, p 17-27.
- [2] Coreira A. y Marcano L., "Presencia y remoción de analgésicos antiinflamatorios no esteroideos en una planta de tratamiento de agua residuales en Venezuela", *Ingeniería y Sociedad UC*. 11(1), 2016, p 08-18.
- [3] Santos L. H., Araújo A.N., Fachini A., Pena A., Dererue-Matos C. y Montenegro M.C., "Aspectos ecotoxicológicos relacionados con la presencia de fármacos en el medio acuático", *Diario de materiales peligrosos El Sevier*, 175(1-3), 2010, p. 45-90.
- [4] Castro Pastrana L. I., Cerro López M., Toledo Wall M. L., Gómez Olivan L. M. y Saldívar Santiago M. D., "Análisis de fármacos en aguas residuales de tres hospitales de la ciudad de Puebla, México", *Ingeniería del agua*, 25(1), 2021, p 59-68.
- [5] Gil Garzón M. J., Soto A. M., Usuma J. I. y Gutiérrez O. D., "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos", *Revista Producción + Limpia*, 7(2), 2012, p 53-64.
- [6] Cuñat Zaira A., Ruiz M. J. "Ensayos de ecotoxicidad de los fármacos y efectos tóxicos en el medio ambiente", *Revista Toxicol*, 33(108-119), 2016, p 108-117.
- [7] Silva Agredo J., Giraldo Aguirre A. L. y Torres Palma R. A., "Degradación sonoquímica de Naproxeno", *Revista Invest. Univ. Quindío. (Col.)*, 24(1), 2013, p 153-160.
- [8] Rodríguez M. F., "Analgésicos antipiréticos y antiinflamatorios no esteroideos", *Medicine*, 78(105), 1998, 4891-4907.
- [9] Prieto Setién J. M. "Antiinflamatorios No Esteroideos (AINES). ¿Dónde estamos y hacia dónde nos dirigimos? (Primera Parte)". *Cient Dient*, 4(3), 2007 p 29-36.
- [10] Soria Arteché O. y Cejudo Uribe B. L. "Titulaciones ácido base acuosas", *Volumetría aplicada a productos farmacéuticos*, Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Xochimilco, 2006, p 44-46.



- [11] Abaca Acela, "Farmacopea de los Estados Unidos de Norteamérica", USP 36 y NF 33, 1-5, 2012, p 33-252
- [12] Herrera Olivarez G. "Degradación de contaminantes presentes en agua mediante fotocátalisis solar". Tesis de maestría Instituto de Ingeniería de la UNAM. Instituto de ingeniería UNAM, 2014, p 11-59.
- [13] Casado Merino C. "Degradación de naproxeno y carbamazepina por tratamientos microbiológicos". Tesis de maestría, Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, 2010, p 6-49.
- [14] Marissa Aguilar C. Colección memorias de los congresos de la sociedad química de México 52° congreso mexicano de química y 36° congreso nacional de educación química, Química Ambiental, n.d., p 60-63.
- [15] Álvarez Valencia J. A. "Degradación Fotocatalítica de Naproxeno utilizando γ -Al₂O₃ sintetizada mediante la metodología: sol-gel, precipitación y sol-gel modificado con surfactantes". Tesis de licenciatura, Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de la Ciénega, 2022, p 3-34.
- [16] Díaz, E., Stožek, S., Patiño, Y., & Ordóñez, S. Electrochemical degradation of naproxen from water by anodic oxidation with multiwall carbon nanotubes glassy carbon electrode. *Water Science and Technology*, 79(3), 2019, 480-488.
- [17] Raymond Chang. Físicoquímica. McGraw Hill 3° Edición, 2000, Apéndice 3.
- [18] Richard M. & Ronald W. Rousseau. Principios elementales de los procesos químicos. Limusina Wiley 3° Ed, 2004, p 65.78.
- [19] Garcés Giraldo, Luis Fernando. Fotodegradación de aguas residuales coloreadas analizadas mediante las superficies de respuesta. *Producción + Limpia*, 6 (1), 2011, p 50-65. Recuperado de: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-04552011000100005&lng=en&tlng=es
- [20] Arabena Cristofer. Densidad del agua entre 0°C y 1000°C. 2012. Recuperado de: <https://es.scribd.com/doc/94148509/Densidad-del-agua-entre-0-y-100-C>
- [21] Collinis Virginia (s.f) Centro de investigación en materiales avanzados división del estudio progresado (s.f) <https://cimav.repositorioinstitucional.mx>
- [22] Piroblog. Cálculo de perdida de carga. 2019. Recuperado de: <https://www.pirobloc.com/blog-es/calculo-perdidas-carga/o>
- [23] López A. Peso específico del agua. 2019. Recuperado de <https://es.scribd.com/document/414394826/La-Densidad-Del-Agua>
- [24] Carolina, M. G., Barbosa, & Martínez r., Fleming. Efecto de algunos solventes orgánicos en saturación sobre las funciones termodinámicas de disolución del naproxeno en medios acuosos a ph fisiológico. *Vitae*, 14(1), 2023, p 38–47. Recuperado de: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=s0121-40042007000100006&script=sci_arttext
- [25] Belén, A. Mecanismo de acción y óptima selección de codisolventes en formas farmacéuticas. *Ebuah.uah.es*. 2013. Recuperado de: <https://doi.org/http://hdl.handle.net/10017/20071>