

# REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE DQO, DBO<sub>5</sub> Y COT DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA

Alba Nelly Ardila Arias<sup>1</sup>, Juliana Reyes Calle.<sup>2</sup>, Erasmo Arriola Villaseñor<sup>3</sup>, José Alfredo Hernández<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Magíster en Ciencias Químicas, Docente Investigadora, Facultad de Ciencias Básicas, Sociales y Humanas del Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid. Carrera 48 No. 7-151, Medellín, Colombia. anardila@elpoli.edu.co, julireca@yahoo.com

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina, 09240, México D.F. arriola714@hotmail.com

<sup>4</sup> Ing. Químico, M.Sc. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería-Campus Guanajuato UPIIG - IPN. Av. Mineral de Valencia N° 200, Col. Fracc. Industrial Puerto Interior. Silao de la Victoria, Guanajuato, México. jahmuam@gmail.com

## RESUMEN

Se evaluó la efectividad de la fotocatalisis heterogénea usando TiO<sub>2</sub> en la remoción de la materia orgánica presente en el efluente de una industria farmacéutica. Los resultados reflejan que las variables investigadas (pH inicial del medio, cantidad de TiO<sub>2</sub> y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), afectan la eficiencia de remoción de la materia orgánica. Los mayores niveles de remoción de DQO (70.4%), DBO<sub>5</sub> (96.7%) y COT (81.4%) se obtuvieron con 340 mg/L de TiO<sub>2</sub>, 10.0 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y un pH inicial de 7.0, después de 5 horas de irradiación artificial.

**Palabras clave:** Fotocatalisis heterogénea, efluentes industria farmacéutica, Dióxido de titanio, materia orgánica.

Recibido: 7 de octubre de 2012.  
Received: October 7<sup>th</sup>, 2012.

Aceptado: 5 de diciembre de 2012.  
Accepted: December 5<sup>th</sup>, 2012.

## PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF COD, BOD AND TOC FROM PHARMACEUTICAL INDUSTRY EFFLUENTS

### ABSTRACT

*Effectiveness of heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> in the degradation of organic matter from an effluent of pharmaceutical industry was evaluated. The results show that the studied variables (initial pH, concentration of TiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) affect the removal efficiency of organic matter. The highest levels of COD (70.4%), BOD (96.7%) and TOC (81.4%) removal were obtained using 340 mg/L of TiO<sub>2</sub>, 10.0 mM of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH initial 7.0 and an UV light exposure time of 5 hours.*

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis, pharmaceutical industrial effluent, Titanium dioxide, organic matter.

## 1. INTRODUCCIÓN

Usualmente, la mayoría de aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica se caracterizan por tener valores altos en la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y Carbono Orgánico Total (COT), así como una baja relación en DBO<sub>5</sub>/DQO [1]. El tratamiento de las aguas residuales de este tipo industria siempre ha sido problemático para lograr los estándares de efluentes deseados, debido a que contiene una amplia variedad de compuestos químicos orgánicos bastante complejos y resistentes a la degradación biológica [2,3]. Por esta razón, los métodos convencionales usualmente son inapropiados para el tratamiento de este tipo de aguas, y por lo tanto, en los últimos años se han investigado diferentes tecnologías que permitan remover eficientemente la DQO, DBO<sub>5</sub> y el COT. Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs), se han vislumbrado como una alternativa viable para la remoción de este tipo de contaminantes [4,5].

Las TAOs se han catalogado como los métodos más apropiados para la remoción de compuestos no biodegradables y se caracterizan por la producción de radicales hidroxilo, los cuales son muy reactivos y producen la mineralización de dichos contaminantes hasta estados finales [6]. Una de las TAOs más usadas y eficientes en el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica, es la fotocatalisis heterogénea usando TiO<sub>2</sub> como catalizador, el cual ha mostrando muchas ventajas comparado con otros catalizadores debido a su alta estabilidad fotoquímica, baja toxicidad y costo reducido [6,7].

La mayoría de estudios realizados sobre degradación fotocatalítica de contaminantes presentes en efluentes de la industria farmacéutica, se han centrado en el seguimiento de la degradación de un contaminante o fármaco en particular, sin tener un control adecuado de la DQO, la DBO<sub>5</sub> y el COT removido o generado durante el proceso y su efecto en la relación DBO<sub>5</sub>/DQO en el efluente después del tratamiento, la cual permite finalmente determinar la efectividad del proceso en cuanto a la remoción de la materia orgánica biodegradable.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos en la degradación y mineralización fotocatalítica de los contaminantes orgánicos

biodegradables y no biodegradables presentes en el efluente de una industria farmacéutica proveniente de una empresa ubicada en las afueras de la ciudad de Medellín.

## 2. METODOLOGIA

**2.1 Jornada de muestreo y aforo:** el efluente proveniente de la industria farmacéutica se obtuvo de una empresa ubicada a las afueras de la ciudad de Medellín. Para recolectarlo se realizó una jornada de aforo y un plan de muestreo, esto con el fin de obtener una muestra compuesta representativa, además, todas las muestras fueron conservadas y vigiladas de manera adecuada para garantizar la integridad cadena de custodia de las mismas.

Parámetros fisicoquímicos como temperatura, pH, color, turbiedad, oxígeno disuelto y conductividad fueron medidos *in situ*. Se analizaron parámetros *ex situ* como DQO, DBO<sub>5</sub>, COT, cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos y nitritos.

Los equipos usados para la medición de parámetros *in situ* fueron:

Color: Colorímetro Marca Hanna Modelo HI 93727, dotado con una celda de vidrio de 10 mL.

Turbiedad: Turbidímetro, Marca Hanna, Modelo LP 2000-11, dotado con una celda de vidrio de 10 mL.

Conductividad: Conductivímetro, Marca Hanna, dotado con un electrodo HI 76303, Modelo EC 214.

pH: Peachímetro Marca Thermo Scientific, OrionStar, Serie BI9092, dotado con un electrodo Orion 9272BN.

Oxígeno disuelto: Marca Hanna, Modelo HI 2400, dotado con una sonda HI 76407/2.

El análisis de los parámetros *ex situ* se realizó en un laboratorio acreditado de la ciudad de Medellín, siguiendo las normas de la APHA, AWWA y WEF para el análisis de aguas superficiales y aguas residuales.

**2.2 Ensayos fotocatalíticos:** las pruebas se realizaron a temperatura ambiente en reactores cilíndricos de borosilicato de 300 mL (diámetro 9.2

cm, altura 4.5 cm) con 200 mL del efluente original y  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 como catalizador. Tanto las reacciones de fotólisis como las de fotocatalisis se sometieron a radiación UV artificial con una  $\lambda = 220$  nm suministrada por dos lámparas de mercurio marca Phyllis de potencia 15W ubicadas en una cabina de fotocatalisis marca Centricol (Fig.1.) con las siguientes medidas: exterior (74 cm ancho x 34 cm largo x 35 cm altura) e interior o área de trabajo efectiva (40 cm ancho x 25 cm largo x 19 cm altura). Todas las muestras se mantuvieron bajo agitación magnética constante a 200 rpm hasta un tiempo de reacción total de 5 horas. Una vez finalizado los ensayos, todas las muestras fueron filtradas a través de membranas de celulosa de diámetro de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ .



Fig.1. Cabina de fotocatalisis y reactores utilizados durante el proceso.

Se realizaron diferentes pruebas con el objetivo de establecer las condiciones óptimas del tratamiento fotocatalítico, para lo cual se aplicó un diseño experimental factorial basado en la comparación de la incidencia de varios factores (concentración de  $\text{TiO}_2$ , pH del medio y concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sobre la eficiencia de remoción de DQO,  $\text{DBO}_5$  y COT. Los factores con sus correspondientes niveles se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Factores y niveles del diseño experimental.

Factores	Niveles		
	l	j	k
A Concentración de $\text{TiO}_2$	170	340	510
B pH del medio	3.0	7.0	10.0
C Concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$	2.0	10.0	50.0

El diseño experimental aplicado, se basó en un modelo factorial simétrico fraccionado. Es simétrico porque el número de factores que se analizaron es igual al número de niveles, y fraccionado porque los experimentos se realizaron por bloques para reducir el tamaño de los diseños factoriales, ya que no es necesario realizar todos los experimentos por completo para obtener la información deseada. Todos los ensayos catalíticos y mediciones se realizaron por cuadruplicado.

Igualmente se determinó la relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ . Además, también se analizaron parámetros como cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos y nitritos para ciertas pruebas seleccionadas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización inicial del efluente

Las características físicas y químicas del efluente original colectado en la empresa farmacéutica se muestran en la Tabla 2.

Un parámetro generalmente utilizado para identificar la biodegradabilidad de los diversos tipos de vertidos, es la relación  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ , la cual permite determinar qué cantidad de la DQO (materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra) de un vertido es susceptible de ser depurada por los microorganismos en 5 días ( $\text{DBO}_5$ ).

Tabla 2. Características físicas y químicas del efluente original.

Parámetro	Unidad	Valor
Color	UPC	30
Turbiedad	UNT	7.5
Conductividad	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1086
pH	Unidades de pH	2.3
Oxígeno disuelto	$\text{mg O}_2/\text{L}$	5.7
DQO	$\text{mg O}_2/\text{L}$	331.3
$\text{DBO}_5$	$\text{mg O}_2/\text{L}$	257.1
COT	$\text{mg}/\text{L}$	112.2
Relación $\text{DBO}_5/\text{DQO}$	Adimensional	0.78
Cloruros	$\text{mg}/\text{L}$	62.2
Sulfatos	$\text{mg}/\text{L}$	14.5
Fosfatos	$\text{mg}/\text{L}$	0.49
Nitratos	$\text{mg}/\text{L}$	0.58
Nitritos	$\text{mg}/\text{L}$	<0.01

En la Tabla 3, se especifican algunos criterios que permiten determinar el carácter de biodegradabilidad de los diferentes vertimientos [1,8]. Según la relación  $DBO_5/DQO$  (0.78) obtenida para el agua residual original, se puede afirmar que este efluente es de naturaleza biodegradable; es decir, la mayor cantidad de la DQO (materia orgánica e inorgánica) presente en el vertido se puede oxidar bioquímicamente, no obstante, es importante no solamente tener en cuenta esta relación, sino buscar disminuir simultáneamente a los niveles más bajo posibles la DQO,  $DBO_5$  y COT.

Tabla 3. Criterios de biodegradabilidad según la relación  $DBO_5/DQO$  [8].

$DBO_5/DQO$	Carácter
> 0.8	Muy biodegradable
0.7 – 0.8	Biodegradable
0.3 – 0.7	Poco biodegradable
<0.3	No biodegradable

### 3.2 Pruebas preliminares

Varios experimentos preliminares se llevaron a cabo con el agua residual original bajo las condiciones de reacción aplicadas en ausencia de  $TiO_2$ , esto con el objetivo de garantizar que los resultados obtenidos fueran consistentes con la degradación fotocatalítica y no debido a la hidrólisis, fotólisis o efecto térmico causado por las lámparas. Los datos obtenidos para la absorción en la oscuridad y la fotólisis directa (datos no mostrados acá) para un tiempo de 12 horas, evidenciaron que es necesaria la presencia del  $TiO_2$  para lograr remociones considerables. Nuestros resultados son coherentes con los obtenidos por P. Calza et al. [6], quienes demostraron que estos dos procesos no ocurren a las condiciones de pH (pH = 2.5) y de luz (220 nm) usadas en dichos ensayos.

### 3.3 Efecto de la concentración de $TiO_2$

Antes de proceder a efectuar estos ensayos, se realizó una prueba con  $\lambda = 220$  nm, usando una concentración de 10.0 mM de  $H_2O_2$  en ausencia de  $TiO_2$  y el pH original del agua (2.5), esto con el fin de determinar el aporte del  $H_2O_2$  a la oxidación química. Se observó un porcentaje de remoción de DQO y  $DBO_5$  igual a 9.3 y 7.6%, respectivamente. Este incremento en los parámetros, es debido a que el  $H_2O_2$  genera radicales hidroxilos que son los responsables de la degradación oxidativa y en algunos casos mineralización de muchas sustancias químicas.

Los ensayos realizados con diferentes concentraciones de  $TiO_2$  a pH original del aguay sin  $H_2O_2$ , mostraron que es necesaria la presencia del mismo para obtener un alto nivel de remoción de DQO y  $DBO_5$ . Los valores promedio reportados en la Tabla 4 muestran que la eficiencia de remoción de estos parámetros aumenta con el incremento de la concentración de  $TiO_2$ , probablemente la fotodegradación catalítica aumenta debido a la mejora de los sitios fotoactivos disponibles [10,11].

Tabla 4. Efecto de la concentración de  $TiO_2$ .

E	Concentración de $TiO_2$ (mg/L)	Remoción (%)		
		DQO	$DBO_5$	COT
1	0	5.0	6.5	0
2	170	39.4	46.3	-1.8
3	340	60.0	56.9	-3.5
4	510	60.5	58.9	-5.4

Para comparar los resultados obtenidos para los valores promedio del porcentaje de remoción de DQO y  $DBO_5$ , se utilizó la prueba de comparación múltiple de Duncan ( $\alpha = 0.01$ ), en la cual se encontró que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los porcentajes de remoción promedio de ambos parámetros entre los experimentos (E) 3 y 4. Debido a que en los procesos de mayor escala, cantidades muy altas de catalizador sólido; además de aumentar el costo en el tratamiento, pueden dificultar más la penetración de la luz a través de la suspensión, causando un fenómeno de dispersión de la misma, lo cual disminuiría la foto-excitación [12]; se decidió realizar los experimentos subsiguientes utilizando 170 y 340 mg/L de  $TiO_2$ .

El seguimiento del COT en este tipo de tecnologías oxidativas, es una herramienta importante porque la disminución en el valor de este parámetro puede garantizar que durante el proceso no se están acumulando contaminantes recalcitrantes o intermediarios de mayor persistencia o toxicidad que los iniciales [13-17]. Así, de los resultados de COT obtenidos, se deduce que el  $TiO_2$  no es efectivo bajo las condiciones de reacción aplicadas para lograr desmineralizar la materia orgánica presente en el efluente. Además, los porcentajes de remoción negativos se pudo deber a pequeñas diferencias entre el valor final y el inicial, lo cual se encuentra dentro del error experimental típico de las medidas de COT (~5%).

### 3.4 Efecto del pH inicial

La adsorción de los contaminantes en la superficie de la titania es una fase muy importante en los procesos fotocatalíticos. Se sabe que la carga superficial del TiO<sub>2</sub> depende del pH del medio, por tanto, el control del pH del medio es crucial en el proceso [18, 19]. Teniendo en cuenta que el punto isoeléctrico (pH<sub>PZC</sub>) de la titania se encuentra aproximadamente entre 6.2-6.5, se espera que a un pH < pH<sub>PZC</sub>, la superficie del fotocatalizador tenga una carga positiva; lo que permitirá la fotodegradación catalítica de los contaminantes aniónicos. Inversamente a un pH > pH<sub>PZC</sub>, su superficie estará cargada negativamente; facilitando la degradación fotocatalítica de los contaminantes catiónicos [7, 12].

Se evaluó el efecto del pH inicial (3.0, 7.0 y 10.0) de la solución en el tratamiento fotocatalítico a las dos cantidades de TiO<sub>2</sub> seleccionadas anteriormente (Tabla 5). Efectivamente, los resultados demuestran que el pH inicial del medio influye significativamente tanto en el porcentaje de remoción de DQO como de DBO<sub>5</sub> y COT.

Para comparar los resultados en los valores promedio del porcentaje de remoción de DQO y DBO<sub>5</sub> obtenidos en este bloque de experimentos, se volvió a utilizar la prueba de comparación múltiple de Duncan ( $\alpha = 0.01$ ), en la cual se encontró que no existe una diferencia estadísticamente significativa en los porcentajes de remoción promedio de ambos parámetros entre los experimentos (E) 5 y 9 y 7 y 8.

Tabla 5. Efecto del pH del medio.

E	TiO <sub>2</sub> (mg/L)	pH	Remoción (%)		
			DQO	DBO <sub>5</sub>	COT
5	170	3.0	32.3	55.5	62.7
6		7.0	64.5	73.8	35.2
7		10.0	29.3	68.7	58.8
8	340	3.0	30.3	66.9	39.5
9		7.0	32.3	54.6	66.5
10		10.0	38.4	69.6	45.9

Por otro lado, la mayor remoción de DQO (64.5%) y DBO<sub>5</sub> (73.8%) se obtuvieron en el experimento 6, sin embargo, inversamente bajo esas mismas condiciones se alcanzó la menor remoción de COT (35.2%). Debido a que el objetivo principal de la presente investigación, es alcanzar el mayor nivel de remoción tanto de DQO, DBO<sub>5</sub> como COT, se

decidió realizar los experimentos subsiguientes con las condiciones de pH y TiO<sub>2</sub> evaluadas en los experimentos 5 y 9, que contienen porcentajes de remoción de DQO y DBO<sub>5</sub> muy similares y el mayor porcentaje de remoción de COT.

### 3.5 Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Como se comprobó inicialmente en las pruebas preliminares realizadas, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente en el medio de reacción puede ayudar a degradar algunas sustancias orgánicas, así la presencia de especies reactivas como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> favorece la mineralización de una gran variedad de compuestos orgánicos y la formación de compuestos volátiles [11, 20]. Por lo tanto, finalmente se procedió a evaluar el efecto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como un agente oxidante auxiliar bajo las condiciones de reacción utilizadas en los experimentos 5 y 9, para lo cual se aplicó un diseño factorial de dos factores y se realizó el respectivo análisis de varianza (ANOVA) con la siguiente ecuación:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde:

$y_{ijk}$  Es la medida del porcentaje de remoción de DOQ, DBO<sub>5</sub> o COT, observado en los respectivos niveles de los dos factores bajo estudio.

$\mu$  Es el efecto promedio global.

$\tau_i$  Es el efecto del nivel  $i$ -ésimo del factor TiO<sub>2</sub>-pH.

$i$  170 y 3.0, 340 y 7.0.

$\beta_j$  Es el efecto del nivel  $j$ -ésimo del factor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

$j$  2.0, 10.0 y 50.0.

$(\tau\beta)_{ij}$  Es el efecto de la interacción entre los niveles de los factores  $\tau_i$  y  $\beta_j$

$\varepsilon_{ijk}$  Es el efecto atribuido al error aleatorio, que en este diseño es representado por la interacción entre los dos factores, que se supone no debe ser significativa y con esto permite la estimación de las varianzas.

En la Tabla 6, se muestran los resultados aplicados en el modelo de Análisis de Varianza (ANOVA). Además, en la Tabla 7, se muestra la comparación de los resultados obtenidos en el ANOVA para el porcentaje remoción promedio de DQO, DBO<sub>5</sub> y COT con los valores porcentuales de la función F contenidos ( $\alpha = 0.01$ ) [21].

Tabla 6. Resultados del modelo ANOVA aplicado.

Remoción de DQO (%)				
Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F
TiO <sub>2</sub> -pH	1	2166.0	2166.0	3249.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	2305.4	1152.7	1729.1
TiO <sub>2</sub> -pH y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	814.1	1628.2	2442.4
Remoción de DBO <sub>5</sub> (%)				
TiO <sub>2</sub> -pH	1	211.2	211.2	316.8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	22984.7	11492.3	17238.5
TiO <sub>2</sub> -pH y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	17.3	34.7	52.0
Remoción de COT (%)				
TiO <sub>2</sub> -pH	1	454.1	454.1	681.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	15136.3	7568.2	11352.3
TiO <sub>2</sub> -pH y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	261.7	523.4	785.2

Al analizar los datos obtenidos, se puede rechazar la H<sub>0</sub> y concluir que las medias de la remoción de DQO, DBO<sub>5</sub> y COT de los tratamientos difieren, es decir, hay una interacción significativa entre el valor del pH-concentración de TiO<sub>2</sub> y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada parámetro. Igualmente, se puede afirmar que los efectos principales del valor pH-concentración de TiO<sub>2</sub> y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> también son significativos para cada parámetro.

Tabla 7. Comparación de los valores porcentuales de la función F.

Remoción de DQO (%)	
Fuente	Comparación
TiO <sub>2</sub> -pH	3249.0 > F <sub>0.01,1,18</sub> = 8.29
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1729.1 > F <sub>0.01,2,18</sub> = 6.01
TiO <sub>2</sub> -pH y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2442.4 > F <sub>0.01,2,18</sub> = 6.01
Remoción de DBO <sub>5</sub> (%)	
TiO <sub>2</sub> -pH	316.8 > F <sub>0.01,1,18</sub> = 8.29
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17238.5 > F <sub>0.01,2,18</sub> = 6.01
TiO <sub>2</sub> -pH y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52.0 > F <sub>0.01,2,18</sub> = 6.01
Remoción de COT (%)	
TiO <sub>2</sub> -pH	681.2 > F <sub>0.01,1,18</sub> = 8.29
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11352.3 > F <sub>0.01,2,18</sub> = 6.01
TiO <sub>2</sub> -pH y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	785.2 > F <sub>0.01,2,18</sub> = 6.01

En las Fig. 2, 3 y 4, se muestran las respuestas promedio de remoción de DQO, DBO<sub>5</sub> y COT, respectivamente para cada combinación de tratamientos. El hecho de que las rectas no sean

paralelas indica que la interacción es significativa. Al cambiar de una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> baja a una intermedia, el porcentaje de remoción de los tres parámetros con ambas combinaciones de pH y concentración de TiO<sub>2</sub> tiene un incremento significativo, mientras que de una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> intermedia a alta, el porcentaje de remoción de los tres parámetros disminuyó. La combinación pH de 7.0 y 340 mg/L de TiO<sub>2</sub> con 10.0 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parece producir los mejores resultados si se quiere obtener la mayor remoción tanto de DQO, DBO<sub>5</sub> y COT.

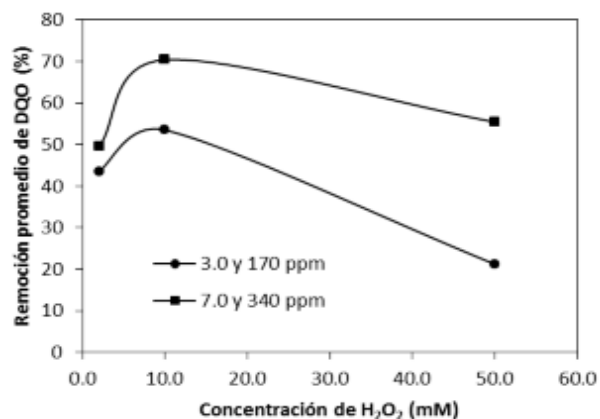


Fig. 2. Remoción promedio de DQO en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

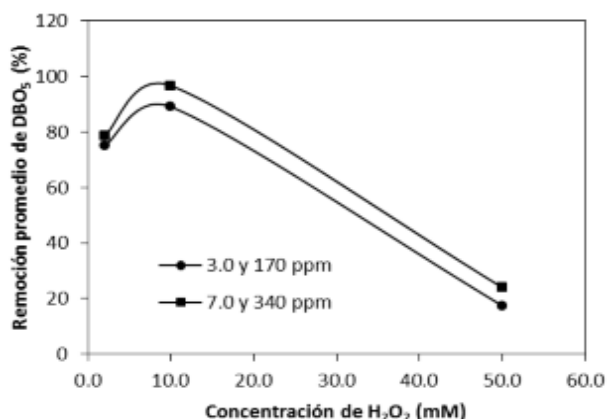


Fig. 3. Remoción promedio de DBO<sub>5</sub> en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El incremento en la remoción de COT con el aumento del pH, puede ser atribuido a la mayor disponibilidad de iones OH<sup>-</sup> en la superficie del TiO<sub>2</sub>, ya que los radicales hidroxilos se pueden formar por la captura de huecos fotoproducidos [12, 22,23]. Además, según varios investigadores [23-26], bajo condiciones ácidas, las partículas del TiO<sub>2</sub> tienden a aglomerarse, disminuyendo el área superficial del fotocatalizador disponible para la foto-oxidación.

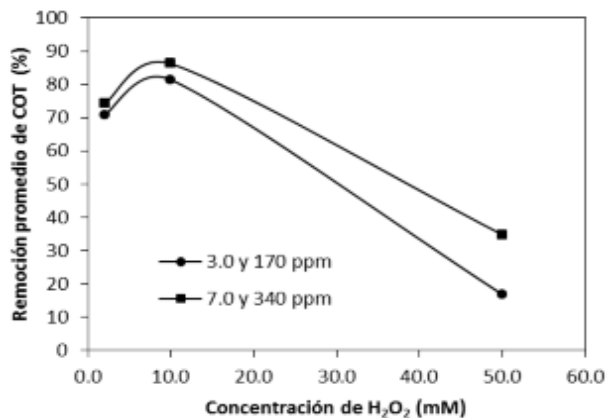


Fig. 4. Remoción promedio de COT en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos, reflejan que las variables investigadas en el presente estudio (pH inicial del medio, cantidad de TiO<sub>2</sub> y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), afectan significativamente los niveles de remoción de DQO, DBO<sub>5</sub> y COT presentes en el efluente. Así, los mayores niveles de remoción de DQO (70.4%), DBO<sub>5</sub> (96.7%) y COT (81.4%) presente en

el agua residual de la industria farmacéutica, se obtuvieron utilizando 340 mg/L de TiO<sub>2</sub> y una concentración de 10.0 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un pH inicial de 7.0, después de 5 horas de irradiación artificial.

### 3.6 Evaluación de cloruros, nitritos, nitratos, fosfatos y sulfatos

Se realizó el análisis de parámetros como cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos y nitritos, con el fin de evaluar su variación de con respecto a los valores obtenidos inicialmente en el agua residual original (Tabla 8). De acuerdo con los datos, al finalizar el tratamiento, hubo una pequeña disminución en la cantidad de nitritos de cada una de las muestras, no obstante, como el valor final fue tan pequeño no fue posible detectar la cantidad exacta porque estaba por debajo del límite de detección del método de análisis. Inversamente, para todas las muestras la cantidad de nitratos, sulfatos, cloruros y fosfatos aumentó en el efluente final, obteniéndose la mayor producción a un pH de 3.0.

En cuanto al aumento en la cantidad de nitratos, esto se pudo deber probablemente a que a pH ácidos el fuerte ambiente foto-oxidativo causa oxidación de los iones nitritos a nitratos, por tanto, los primeros disminuyeron mientras los segundos aumentaron [2, 23-26].

Según información suministrada por la empresa farmacéutica, los fármacos que se estaban sintetizando durante las fechas en las que se realizó la jornada de aforo y muestreo del agua residual eran acetaminofén, antipirina, diclofenaco, sulfametoxazol, carbamazepina, rivoflavina 5-fosfato sódico, piridoxina y cianocobalamina. Estos productos se caracterizan por tener dentro de su estructura molecular al menos alguno de los siguientes elementos químicos: nitrógeno, fósforo, azufre y cloro. Estas sustancias una vez que son degradadas y/o mineralizadas por procesos oxidativos, pueden liberar al medio, iones nitrato, fosfato, sulfato y/o cloruro [4, 24-26]. Esto permite explicar el por qué aumentan estas sustancias en el medio después del tratamiento. Además, se puede observar que la cantidad de cada elemento aumenta coherentemente con el incremento en la remoción del COT, lo cual indica que posiblemente muchos de estos iones provienen de la mineralización de las sustancias iniciales presentes en el efluente.

Tabla 8. Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Concentración de TiO <sub>2</sub> = 170 mg/L de y pH = 3.0										
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Nitritos (g/L)		Nitratos (g/L)		Sulfatos (g/L)		Fosfatos (g/L)		Cloruros (g/L)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
2.0		<0.01		4.0		111		1.001		200.5
10.0	0.02	<0.01	0.576	15.8	14.5	3930	0.489	1.346	62.2	6682
50.0		<0.01		2.51		159		0.929		617.8

Concentración de TiO <sub>2</sub> = 340 mg/L de y pH = 7.0										
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Nitritos (g/L)		Nitratos (g/L)		Sulfatos (g/L)		Fosfatos (g/L)		Cloruros (g/L)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
2.0		<0.01		0.67		125		1.789		4626
10.0	0.02	<0.01	0.576	0.79	14.5	4130	0.489	1.983	62.2	10000
50.0		<0.01		0.77		304		1.381		1131

#### 4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos, reflejan que las variables investigadas en el presente estudio (pH inicial del medio, cantidad de TiO<sub>2</sub> y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), afectan significativamente los niveles de remoción DQO, DBO<sub>5</sub> y COT presentes en un efluente de la industria farmacéutica.
- Los mayores niveles de remoción de DQO (70.4%), DBO<sub>5</sub> (96.7%) y COT (81.4%) presente en el agua residual de la industria farmacéutica, se obtuvieron utilizando 340 mg/L de TiO<sub>2</sub> y una concentración de 10.0 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un pH inicial de 7.0, después de 5 horas de irradiación artificial.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid por la financiación del presente Proyecto de Investigación.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Mohamed I. Badawy, Rifaat A. Wahaab, A.S. El-Kalliny. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mat.*, 167, 567–574, 2009.

[2] Boroski M., Rodrigues C., Garcia J., Sampaio L., Nozaki J., Hioka N. Combined electrocoagulation and TiO<sub>2</sub> photoassisted treatment applied to wastewater effluents from

[3] pharmaceutical and cosmetic industries. *J. Hazard. Mat.* 162, 448–454, 2009.

[4] Huseyin T., Okan B., Selale S. Ataberk, Tolga H., Haluk C., Dilek S., Filiz B., Ulku Y. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J. Hazard. Mat.*, B136, 258–265, 2006.

[5] Klamerth N., Miranda N., Malato S., Aguera A., Fernández A., Maldonado M., Coronado J. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today*, 144, 124–130, 2009.

[6] Pérez L., Maldonado M., Gernjak W., Aguera A., Fernández A., Ballesteros M., Malato S. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catal. Today*, 101, 219–226, 2005.

[7] Calza P., Sakkas V., Medana C., Baiocchi C., Dimou A., Pelizzetti A., Albanis T. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *App. Catal. B: Environ.*, 67, 197–205, 2006.

[8] Chong M., Jin B., Chow C., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997–3027, 2010.

[9] INESCOP. (Diciembre de 2012). Aplicación de Bioensayos Respirométricos en Aguas de Tenerías. Recuperado el 20 de Junio de 2011, de [www.inescop.es/0servidor0/inescop/.../Art%20Tec%20Respirometria.pdf](http://www.inescop.es/0servidor0/inescop/.../Art%20Tec%20Respirometria.pdf).



- [10] Shiyun Z., Zheng Z., Daotang L., Weimin C. Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions: Part II—Relationships of their COD, TOC removal and the frontier orbital energies. *Water Res.*, 37, 1185–1191, 2003.
- [11] Yang H., Guiying L., Taicheng A., Yanpeng G., Jiamo F. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: A case of sulfa drugs. *Catal. Today*, 153, 200-207, 2010.
- [12] Yang H., Taicheng A., Guiying L., Weihua S., William J., Cooper H., Xindong G. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: A case of  $\beta$ -blockers. *J. Hazard. Mat.*, 179, 834-839, 2010.
- [13] Sakkas V., Calza P., Medana C., Villioti A., Baiocchi C., Pelizzetti E., Albanis T. Heterogeneous photocatalytic degradation of the pharmaceutical agent salbutamol in aqueous titanium dioxide suspensions. *App. Catal. B: Environ.*, 77, 135–144, 2007.
- [14] S. Malato, P. Fernández-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147, 1-59, 2009.
- [15] Almudena Aguinaco, Fernando J. Beltrán, Juan F. García-Araya, Ana Oropesa. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chem. Engin. J.*, 189–190, 275-282, 2012.
- [16] Rizzo L., Meric S., Guida M., Kassinos D., Belgiorno V. Heterogeneous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Res.* 43, 4070-4078, 2009.
- [17] L. Rizzo, S. Meric, M. Guida, D. Kassinos, V. Belgiorno. Heterogeneous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Res.* 43, 4070-4078, 2009.
- [18] Meng Nan Chong, Bo Jin Photocatalytic treatment of high concentration carbamazepine in synthetic hospital wastewater. *J. Hazard. Mat.* 199–200, 135-142, 2012.
- [19] Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44, 2997-3027, 2010.
- [20] M.A. Sousa, C. Gonçalves, Vítor J.P. Vilar, Rui A.R. Boaventura, M.F. Alpendurada. Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. *Chem. Eng. J.* 198–199, 301-309, 2012.
- [21] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination\_A review. *Sci. Total Environ.*, 409, 4141-4166, 2011.
- [22] Montgomery, D. C., *Diseño y Análisis de Experimentos*. Limusa Willey, México, 2008.
- [23] Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Intern.* 35, 402–417, 2009.
- [24] Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., D'Ischia M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenaco with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Water Res.*, 38, 414–422, 2004.
- [25] Hofmann J., Freier U., Wecks M., Hohmann S. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *App. Catal. B: Environ.* 70, 447–451, 2007.
- [26] Kotchen M., Kallaos J., Wheeler K., Wong C., Zahller M. Pharmaceuticals in wastewater: Behavior, preferences, and willingness to pay for a disposal program. *J. Environ. Manag.* 90, 1476–1482, 2009.
- [27] Taicheng An, Jibin An, Hai Yang, Guiying Li, Huixia Feng, Xiangping Nie. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of antiviral drug-lamivudine in TiO<sub>2</sub> dispersion. *J.f Hazard. Mat.* 197, 229-236, 2011.