

Degradación fotocatalítica del paracetamol utilizando diferentes fotocatalizadores de TiO₂ dopados con grafeno y plata

Gonzalez Rivera Luz Arely*¹, Chino Cruz María Raquel², May Lozano Marcos³, Iuga Cristina⁴,
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro³

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ing. de Procesos. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana. Lic. Ing. Química. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

³Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

⁴Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biológicos. Calz. del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: al2183802648@azc.uam.mx

Recibido:

28/febrero/2020

Aceptado:

11/noviembre/2020

Palabras clave:

Fotocatálisis,
paracetamol,
degradación

Keywords:

Photocatalysis,
paracetamol,
degradation

RESUMEN

La degradación fotocatalítica del paracetamol se investigó utilizando catalizadores sintetizados mediante el método sol-gel. Los óxidos de titanio se sintetizaron mediante el dopado con plata y grafeno al 1%, todos los catalizadores fueron sintetizados mediante la técnica sol-gel. Sus estructuras cristalográficas se determinaron mediante difracción rayos X y Raman espectroscopía, obteniendo fase anatasa y se determinó la estructura del grafeno. Se realizaron pruebas en un reactor por lote donde se evaluó el efecto en la eficiencia de degradación de los diferentes catalizadores sintetizados. La mejor actividad fotocatalítica se encontró con el catalizador TiO₂-Ag (1%), usando luz UV, con el cual se alcanzó a remover hasta un 82% del paracetamol con 2 h de tratamiento. Se realizaron cálculos de estructura electrónica para los diferentes conformeros de la molécula de paracetamol a diferente pH, para entender su interacción con los catalizadores utilizados y subsecuente reacción con radicales hidroxilos en solución.

ABSTRACT

Photocatalytic degradation of paracetamol was investigated using catalysts synthesized by the sol-gel method. Titanium oxides were synthesized by doping with silver and 1% graphene, all catalysts were synthesized by the sol-gel technique. Its crystallographic structures were determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, obtaining anatase phase and graphene structure was determined. Tests were carried out on a reactor per batch where the effect on the degradation efficiency of the different synthesized catalysts was evaluated. The best photocatalytic activity was found with the catalyst TiO₂-Ag (1%), using UV light (254 nm/13 W of power), with which it was possible to remove up to 82% of the paracetamol with 2 h of treatment. Electronic structure calculations were performed for the different conformers of the paracetamol molecule at different pH, in order to understand their interaction with the catalysts and the subsequent reaction with hydroxyl radicals in solution.



Introducción

El consumo creciente de productos farmacéuticos sean estos anti-inflamatorios <ibuprofeno>, analgésicos <paracetamol>, antibióticos <tetraciclina> o anti-epilépticos <carbamazepina>, ha provocado que se encuentran presentes en aguas residuales, aguas superficiales y en aguas destinadas al consumo humano, generando problemas de salud y riesgos ambientales que afectan la vida acuática. Estas sustancias, aunque no se encuentran en altas concentraciones, pueden resultar peligrosas, puesto que se van acumulando continuamente en el medio receptor (Klamerth et al., 2010).

Por esta razón, los residuos farmacéuticos se están convirtiendo en un tipo de sustancias llamados contaminantes emergentes, que actualmente no se eliminan de manera correcta y pueden ser liberados al medio sin un tratamiento que mitigue sus efectos contaminantes hacia el ambiente y en muchos casos solo llegan a ser tratados con un proceso biológico que no los remueve debido a que no son biodegradables (Murray, K. E., Thomas, S. M., y Bodour, A. A. 2010).

Un ejemplo podría ser el paracetamol, que, al estar en contacto en el cloro, durante el proceso de desinfección de aguas residuales puede originar subproductos clorados y otros dos subproductos de oxidación asociados que generan ciertos efectos tóxicos en la salud humana (Richardson, S. D., y Ternes, T. A. 2017).

Al analizar el uso de uno de los fármacos como el paracetamol encontramos que su aplicación es antipirética y anti-inflamatoria, no tiene efectos secundarios si se lo utiliza en dosis controladas. Sin embargo, un abuso continuo de la dosis causa daños a nivel renal y del hígado. Este es el principal motivo por el cual el agua a reutilizar debe estar libre de estos contaminantes silenciosos, persistentes y no biodegradables.

Muchas plantas de tratamiento solo se basan en un proceso biológico para depurar el agua, sin embargo, los compuestos no biodegradables son inmunes a este tipo de tratamiento.

Al pasar de los años se han realizado un sin número de estudios para superar estos inconvenientes de tratamientos convencionales, realizando técnicas de oxidación química, como complemento a los tratamientos biológicos tradicionales.

Estas técnicas destacan a los llamados PAO (procesos de oxidación avanzada) que han demostrado ser efectivos en la degradación de contaminantes orgánicos solubles, no solo transforman químicamente los contaminantes,

sino que presentan un alto grado de mineralización de algunos compuestos, su capacidad oxidativa a bajas concentraciones de materia orgánica, las rápidas velocidades de reacción y la oxidación no selectiva de contaminantes (S. Vilhunen, 2010).

La mayoría de los PAOS pueden aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus (Domenech, X., Jardim, W. F., y Litter, M. I. (S.F.)).

Eric Villaroel y col., (2013), con el título Degradación ultrasónica de paracetamol en agua: efecto de parámetros sonoquímicos en medio acuoso; evaluaron la potencia ultrasónica (20-60 W), utilizando una concentración inicial de reactivo (33-1323 micromol/L) y un pH entre (3-12).

También se evaluó la influencia de los compuestos orgánicos en medio acuoso, a concentraciones 10 veces más altas que el paracetamol. Indicando al final del artículo que a altas potencias ultrasónicas y valores de pH ácido-bajos y neutros favorecen la eficiencia del tratamiento.

El efecto de la concentración inicial del sustrato mostró que el modelo cinético de tipo Langmuir se ajustaba bien a la degradación sonoquímica de paracetamol. Los resultados indicaron que solo los compuestos orgánicos que tienen un valor más alto de la constante de la ley de Henry que el sustrato disminuyen la eficiencia del tratamiento.

Por otro lado, la degradación de paracetamol en agua mineral natural demostró ser fuertemente dependiente de la concentración inicial de sustrato. Se observó un efecto positivo a bajas concentraciones de paracetamol (1.65 micromol/L), que se atribuyó a la presencia de iones de bicarbonato en solución. Sin embargo, a concentraciones relativamente altas se notó un efecto perjudicial de los componentes del medio acuoso. Finalmente, los resultados indicaron que la acción ultrasónica es capaz de transformar paracetamol en compuestos orgánicos alifáticos que podrían eliminarse posteriormente en un sistema biológico (Villaroel et al., 2014).

Madhavan Jagannat y col. (2012), con el tema Degradación sonofotocatalítica del paracetamol usando TiO_2 y Fe^{3+} ; estudiaron la degradación del paracetamol mediante sonólisis, fotocatalisis y sonofotocatalisis en la presencia de fotocatalizadores homogéneos (Fe^{3+}) y heterogéneos (TiO_2) utilizando ultrasonidos de 213 kHz

(US). Las tasas de degradación obtenidas para sonólisis, fotocatalisis y sonofotocatalisis usando TiO_2 (1 g/L) fueron aproximadamente 8.3, 30.2 y 40.2×10^{-7} M min^{-1} , respectivamente.

En el caso de reacciones que involucran Fe^{3+} , las tasas de degradación obtenidas fueron 26.1, 18.6 y 46.7×10^{-7} M min^{-1} para US + Fe^{3+} , UV + Fe^{3+} y US + UV + Fe^{3+} , respectivamente.

Los resultados anteriores indican que la combinación de sonólisis con fotocatalisis (TiO_2 o Fe^{3+}) resulta en un efecto aditivo al combinar los dos procesos, con un valor de índice de sinergia de 1.0. No hubo efecto sinérgico en la eliminación de carbono orgánico total (TOC) en la sonofotocatalisis con TiO_2 , mientras que el proceso de mineralización fue sinérgico cuando se realizó la sonofotólisis en presencia de Fe^{3+} . En otros estudios con electrospray, el análisis de espectrometría de masas reveló la formación de un derivado hidroxilado de paracetamol durante la sonólisis (Madhavan Jagannathan y Col. (2013).

Germán Cruz-González y col., (2015) con el nombre, Mejora de la degradación del paracetamol por proceso de Sono-Fenton, estudiaron la intensificación de la degradación de paracetamol en solución acuosa por ultrasonido/ H_2O_2 y ultrasonido/procesos de Fenton. El resultado reportado mostró que la degradación del paracetamol se vio fuertemente afectada por la potencia y frecuencia ultrasónicas, el pH y las concentraciones iniciales de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

La degradación del paracetamol aumenta con el aumento de la potencia ultrasónica. La degradación total de farmacéutico se obtiene a los 60 minutos para todas las concentraciones estudiadas de peróxido de hidrógeno y sal de ferrum. Las condiciones óptimas del proceso sonofenton garantizan una mineralización superior al 60%: $4,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $14,4 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2O_2 (Cruz-González et al. 2015).

En este trabajo, la fotocatalisis se aplica para degradar paracetamol usando TiO_2 como catalizador base dopado con grafeno y plata. Se analizará la actividad de los diferentes fotocatalizadores calcinados a diferentes condiciones y a su vez la manera en cómo se activan con dos diferentes tipos de luz (ultravioleta y visible).

Metodología

Síntesis y caracterización de los catalizadores

Una parte fundamental del estudio es la evaluación de la actividad del TiO_2 dopado con grafeno y plata a diferentes condiciones.

TiO_2 fue sintetizado mediante la técnica sol-gel en un matraz de 3 bocas; butanol (Aldrich) fue mezclado con isopropóxido de titanio (Aldrich) a temperatura ambiente, el agua fue agregada gota a gota en la solución. La proporción molar de agua/alcoxido fue igual a 16 y fue mantenida en agitación durante 2 horas (Ferrer, Thurman y Ternes, 2003). Las muestras se secaron a 120°C en horno durante 2 días.

La cantidad total de TiO_2 fue separado en 3 partes, una parte se calcinó directo en una mufla a 450°C durante 3 horas. La síntesis de los demás fotocatalizadores TiO_2/Ag , $\text{TiO}_2/\text{Grafeno}/\text{Ag}$ y $\text{TiO}_2/\text{Grafeno}$ (1% de Ag y Grafeno) utilizado se realizó mediante el método de impregnación (May-Lozano et al., 2015).

Impregnación de plata

Los 0.139 g de nanopartículas de AgNO_3 (Aldrich) se disolvieron en 15 mL de agua en un vaso de precipitado de 250 ml, se introdujeron a un ultrasonido de 40 KHz a 50 W, durante 30 min. Posteriormente se agregó la cantidad de TiO_2 (9 g) y se mezclaron con un agitador lentamente, se colocaron en una parrilla magnética para lograr un mezclado homogéneo durante 24 horas. Una vez logrando la homogeneización la muestra se secó en una mufla a 100°C por 24 h y calcinada a 450°C en aire por 2 horas.

Impregnación de grafeno

Se sigue el mismo procedimiento utilizado con la plata, la cantidad de grafeno impregnada fue de 0.3 g. Sin embargo, es importante mencionar que, una vez llegado al secado, la muestra se dividió en 4 partes. Dos partes se calcinaron a dos condiciones diferentes; una a 450°C utilizando el gas inerte nitrógeno y la segunda a 220°C y aire. Las otras dos partes se juntaron y se les impregnó plata.

Impregnación de grafeno-Ag

Al catalizador impregnado con grafeno se le procede a impregnar plata utilizando el procedimiento descrito anteriormente. Nuevamente es importante resaltar la parte de la calcinación. La muestra seca se dividió en dos partes para su calcinación; las condiciones de la primera fueron: gas inerte (nitrógeno) a 450°C y la segunda a 220°C y aire.

Preparación y determinación de la concentración del paracetamol

Para realizar todo el estudio se utilizó una concentración de 10 mg/L de paracetamol, empleando agua destilada como medio acuoso. Se realizó la curva de calibración utilizando concentraciones de 2,4, 6, 8 y 10 mg/L, utilizando un HPLC, esto con la finalidad de medir la

concentración del paracetamol en función del tiempo con soluciones madre. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Evaluación del efecto de luz

El tratamiento fotocatalítico se llevó a cabo en un reactor por lote agitado con un volumen de operación de 100 mL, a 20°C, con una concentración inicial de 10(mg) (L 1) de paracetamol y 0.05 de fotocatalizador. Con un tiempo de reacción de 2 h, realizando un muestreo cada 20 min. La degradación del paracetamol fue monitoreada mediante un HPLC Spectra System con el método de 60/40 (v/v) agua-acetonitrilo con una longitud de onda de 240 nm. Las condiciones de operación descritas se mantuvieron para los 6 catalizadores, cambiando el tipo de luz utilizada para cada uno. Se utilizaron dos lámparas (luz ultravioleta y luz visible) esto con la finalidad de evaluar el efecto de las diferentes longitudes de onda en nuestros fotocatalizadores.

Estudios toxicológicos

Se utilizó la técnica de respirometría para evaluar la toxicidad de los subproductos, que podrían formarse durante el proceso ecofotocatalítico (BM-EvoRespirometer). Para esta prueba se utilizó lodo activado de un biorreactor aireado de una planta de tratamiento de aguas residuales real. Se utilizó un recipiente biorreactor (1 L de capacidad) para evaluar la tasa de respiración dinámica real (Rs) y el consumo de oxígeno (C.O). Se realizaron tres ensayos diferentes: 1) solo acetato de sodio como sustrato soluble fácilmente biodegradable, 2) el sustrato biodegradable con la solución acuosa de paracetamol antes de la degradación y 3) el sustrato biodegradable con la solución de paracetamol después de la degradación.

Resultados y discusión

Difracción rayos X

Las pruebas de difracción de rayos X nos muestran que los materiales sintetizados son materiales cristalinos. Esto se confirma con los picos bien definidos y con una intensidad media. En general, se observa que los materiales son cristalinos y con tamaños de partícula pequeños. Los principales picos se observan alrededor de los 25°, 38°, 48°, 54°, 55°, 63° 68° y 75° los cuales representan la formación de anatasa. Lo anterior significa que la fase dominante en estos materiales es la fase anatasa. Los difractogramas de los materiales dopados son muy similares, no se observan los picos característicos de los dopantes, se infiere a que la cantidad de material es pequeña y esto no afecta la cristalinidad de la titania.

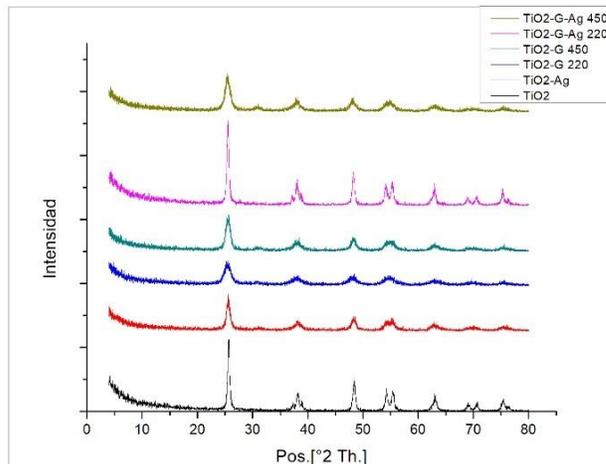


Figura 1. Difracción de rayos X de los fotocatalizadores.

Espectroscopía Raman

Con la finalidad de investigar la influencia del óxido de grafeno, así como de la plata en la dispersión Raman de las partículas del TiO₂, se realizaron los espectros correspondientes a temperatura ambiente.

En la figura 2 se observan los espectros de todas las muestras sintetizadas de la muestra TiO₂ pura y de los materiales dopados con plata y óxido de grafeno. Se observan varias bandas características a 146 cm⁻¹, 397 cm⁻¹, 516 cm⁻¹ y 637 cm⁻¹, que corresponden a la fase anatasa del TiO₂ (May et al. 2017). No se observan picos que podrían corresponder a la formación de una fase distinta como la brookita o rutilo (May et al. 2017). Se analiza que al variar las condiciones de calcinación: temperatura de 220 °C utilizando aire y 450°C con inerte (nitrógeno), los modos vibracionales Raman, disminuyen para el caso del uso de inerte y mayor temperatura. Este hecho indica que existe interacción entre el TiO₂ y el óxido de grafeno.

Además de los picos característicos de la fase anatasa se observan en 3 fotocatalizadores, dos picos típicos de Raman de la banda D centrada a 1346 cm⁻¹ y el pico G a 1587 cm⁻¹, estos indican la presencia del óxido de grafeno (Faraldos y Goberna, 2011). Lo anterior, sugiere que la estructura del óxido de grafeno se mantiene. La banda G es característica de las estructuras de carbono con hibridación sp² y la banda D, alrededor de los 1346 cm⁻¹, está asociada a la presencia de defectos en la estructura hexagonal de las capas gráficas. Es importante señalar que el fotocatalizador impregnado con grafeno y plata, calcinado a 220°C con aire, no muestra estas bandas por lo que se infiere que no hay presencia de material dopado. También es notable el adelgazamiento de la banda D con el fotocatalizador TiO₂ dopado con óxido de

grafeno a 450°C utilizando nitrógeno; se deduce que existe menor presencia de grupos funcionales.

Los picos característicos de la plata no se observan en los espectros de las muestras.

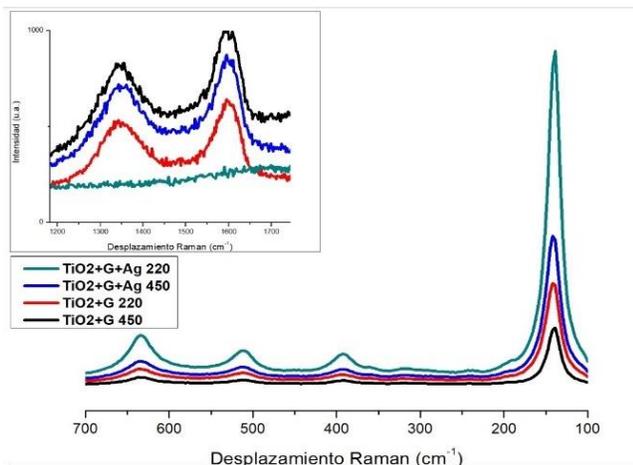


Figura 2. Espectroscopía Raman de los fotocatalizadores.

Espectroscopía Infrarroja

La figura 3 muestra la espectroscopía de todos los fotocatalizadores. La absorción de los picos en los rangos de 3344 hasta 3550 cm^{-1} corresponde a los grupos OH y las bandas cerca de 1627 cm^{-1} revela la absorción de agua. Se observan que los picos de los catalizadores calcinados con aire a 220°C muestran mayor intensidad lo que confirma el hecho de que poseen mayor imperfección en su estructura y se prevé un poco funcionalidad en la degradación del paracetamol.

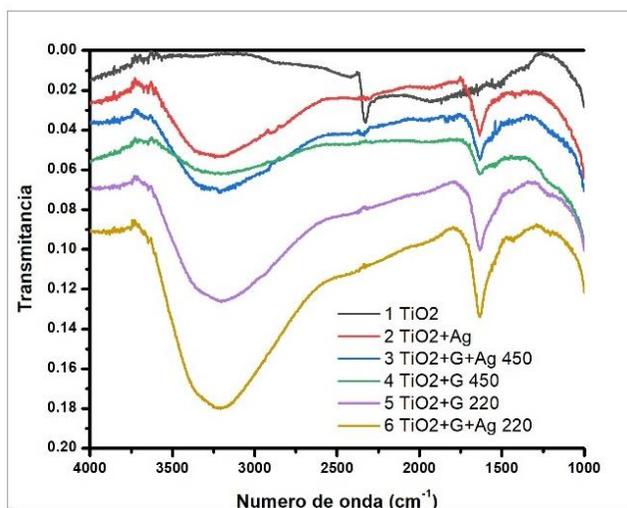


Figura 3. Espectroscopía Infrarroja de los fotocatalizadores.

Microscopía Electrónica de Barrido

En las siguientes imágenes se observa la diferencia entre las láminas de óxido de grafeno cuando se calcina a diferentes temperaturas. En las figuras B y D, se observa una lámina más delgada y fina, esto es debido a la cantidad de agua que hay, contrario a lo que sucede en las figuras A y B, donde se observan láminas más desestabilizadas. Esto nos lleva a la conclusión de la reducción del óxido de grafeno, así como la eliminación de grupos funcionales -OH así como agua, lo que se sustenta con la espectrofotometría infrarroja.

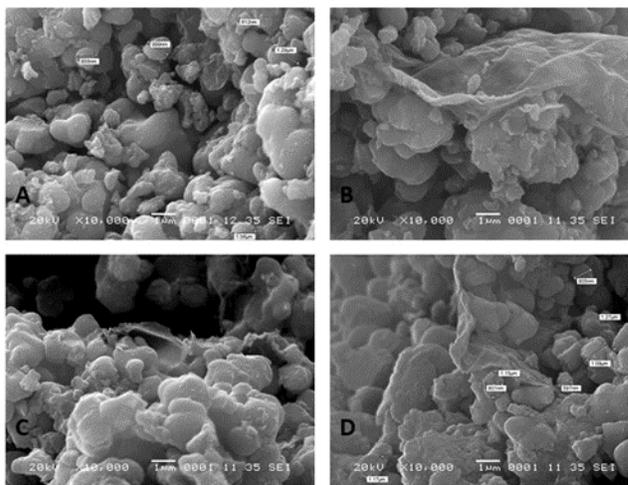


Figura 4. Catalizadores dopados a diferentes condiciones (A) TiO_2/G a 450°C y N_2 , (B) TiO_2/G a 220°C y aire, (C) $\text{TiO}_2/\text{G}/\text{Ag}$ a 450°C y N_2 , (D) $\text{TiO}_2/\text{G}/\text{Ag}$ a 220°C y aire.

Evaluación de la degradación fotocatalítica

Se presentan los resultados graficados de la degradación fotocatalítica utilizando las lámparas de luz ultravioleta de 13 W cada una. En la ilustración 15 se aprecia que, en un tiempo de degradación de dos horas, la mejor actividad catalítica se obtuvo con el catalizador TiO_2 dopado con grafeno al 1% y calcinado con inerte a 450°C llegando a una concentración final de 1.44 ppm. A su vez también se observan excelentes resultados con los catalizadores TiO_2 con Ag (1.77 ppm) y TiO_2 -Grafeno/Ag calcinado con inerte a 450°C (189 ppm). Esto nos indica que es posible mediante este tipo de dopados, obtener fotocatalizadores con buenas propiedades para utilizarse en aplicaciones de degradación de paracetamol con luz ultravioleta.

En la figura 3 se muestran los mismos resultados con la diferencia que aprecian en porcentaje de degradación; se obtuvieron 85, 82 y 81% respectivamente.

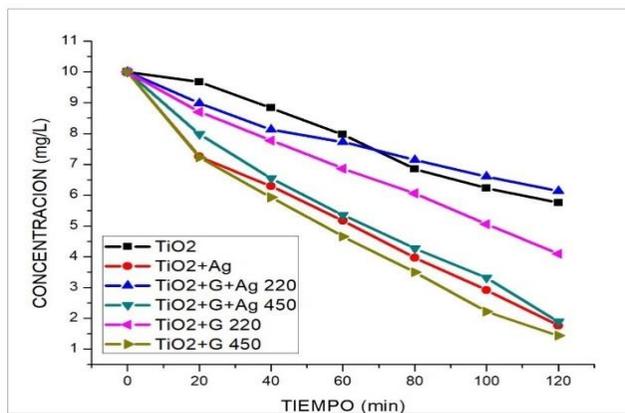


Figura 5. Actividad fotocatalítica con luz UV.

Conclusiones

Se observa una mayor degradación fotocatalítica con los catalizadores calcinados a 450°C e inerte, que aquellos calcinados con aire, esto se debe principalmente a la reducción del óxido de grafeno con el tratamiento térmico que se le da en la calcinación. Lo anterior se fundamenta con la caracterización ya que los catalizadores calcinados con aire presentan mayores defectos en su estructura así como grupos hidroxilos y oxígenos adheridos a la partícula lo cual hace menos eficiente su función al momento de realizar la reacción.

Referencias

Autochem Aplicaciones. Espectroscopía Raman. Recuperado De: https://www.mt.com/mx/es/home/applications/l1_autochem_applications/raman-spectroscopy.html#overviewaf

Ayala B.C., De Regil H.R. (2004). Secuenciación De Proteínas Por Espectrometría De Masas. Cuernavaca, Morelos, 5-16.

Balandin A.A. (2011). Thermal Properties Of Graphene And Nanostructured Carbon Materials. *Nature Materials*, 10, 569-581

Bernard B. Brodie J.A. (1948). The Estimation of Acetanilide And Its Metabolic Products, Aniline, N-Acetyl P-Aminophenol And P-Aminophenol (Free And Total Conjugated) In Biological Fluids And Tissues. *Journal Of Pharmacology And Experimental Therapeutics* September, 94 (1) 22-28.

Honsberg C., Stuart B. Banda Prohibida. Recuperado De: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/banda-prohibida>

Domenech X., Jardim W. F., Litter, M. I. (S.F.). Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.

Calderón A., Meraz M., Tomasini A (2019). Pharmaceuticals Present In Urban and Hospital Wastewaters In Mexico City. *Journal Of Water Chemistry And Technology*, 41, 2, 105-112.

Cruz-González G, González-L K., Milián-R. Y., Quesada-P. I, Colín-L. J.A., Ramírez-M. J., Jáuregui-H U. (2015). Enhancement Of Paracetamol Degradation By Sono-Fenton Process. *International Journal Of Chemical, Material And Environmental Research* 2 (4) 37-45.

Federación Empresarial de Farmacéuticos Españoles. Observatorio del medicamento. (2019). Recuperado de: https://elpais.com/sociedad/2019/03/13/actualidad/1552496054_900636.html

Ferrer A., Thurman Y., Ternes, (2003). (S. F.). *Advanced Oxidation Process*.

Frank V. Schiødt, M.D., Fedja A. Rochling, M.D., Donna L. Casey, B.S., and William M. Lee, M.D. (1997). Acetaminophen Toxicity in an Urban County Hospital, *N Engl J Med*, 337, 1112-1118.

González H.J., Pérez R.J.F.; Ruiz F., Martínez J.R. (2000). Vidrios SiO₂ Nanocompuestos Preparados Por Sol-Gel: *Superficies y Vacío*. 11, diciembre, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C. Distrito Federal, México, 1-16.

Medina-Ramírez. I., Jingbo L.L., Hernández-R.A., Romo-B.C., Pedroza-H.G., Jáuregui-R.J., Gracia-P.M.A. (2014). Synthesis, Characterization, Photocatalytic Evaluation, And Toxicity Studies Of TiO₂-Fe³⁺ *Nanocatalyst*. *J Mater Sci* 49 : 5309-5323.

Medina H.P., Mejía M.T.S. De La Plata M. Servicio Geológico Mexicano. Recuperado De: <https://www.sgm.gob.mx/web/museovirtual/Pdfs/Monografia%20plata.Pdf>

Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M. I., Agüera A., F.A.R. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at µg/L-1 initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, 44(2), 545-554.

Klaus Kummerer, (2001). Drugs In The Environment : Emission Of Drugs, Diagnostics, Aids And Desinfectants Into Wastewater By Hospitals In Relation To Other Sources. *Chemosphere*, 45 957-969.

Madhavan Jagannathan y Col., (2013). Degradación Sonofotocatalítica Del Paracetamol Usando TiO₂ Y Fe³⁺. *Separation and Purification Technology* 103 114-118.

- May-Lozano M., Mendoza-E.V., Rojas-G.E., López-M.R., Rivadeneyra-R.G., Martínez-D.S.A. (2017). Sonophotocatalytic Degradation of Orange II Dye Using Low Cost Photocatalyst. *Journal of Cleaner Production* 148, 836-844.
- Faraldos M. Goberna C. (2011). (Eds.). Técnicas De Análisis Y Caracterización De Materiales. 2ª Ed. Rev. Y Aum. Consejo Superior De Investigaciones Científicas Madrid.
- Iphorski M., Bozzano PB., (2013). Microscopía Electrónica De Barrido En La Caracterización De Materiales. Ciencia E Investigación - Tomo 63 N° 3.
- Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment, *Environmental Pollution*, 158(12), 3462-3471.
- Naddeo V., Landi M., Scannapieco D., Belgiorno V. (2013). Sonochemical Degradation Of Twenty-Three Emerging Contaminants In Urban Wastewater. *Desalination And Water Treatment*, 51(34-36), 6601-6608.
- Ordóñez-Santos L.E., Martínez-G.J., Arias-J.M.E. (2017). Effect Of Ultrasound Treatment On Visual Color, Vitamin C, Total Phenols, And Carotenoids Content In Cape Gooseberry Juice. *Food Chemistry*, 233, 96-100. Doi: 10.1016/j.foodchem, 04, 114.
- Richardson S.D., Ternes T.A. (2017). Water Analysis Emerging Contaminants and Current Issues, *Analytical Chemistry*, 90(1), 398-428.
- S. Vilhunen M.S. (2010). Recent Developments In Photochemical And Chemical Aops In Water Treatment: A Mini-Review; *Environmental Science Biotechnology*.
- Thomas A., Ternes And Adriano Joss, (2006). Human Pharmaceuticals, Hormones And Fragrances-The Challenge Of Micropollutants In Urban Water Management. Iwa Publishing.
- Villar D., Buck Wb, Gonzalez Jm, (1998). Ibuprofen, Aspirin And Acetaminophen Toxicosis And Treatment In Dogs And Cats. *Veterinary And Human Toxicology*, 01 Jun 40, (3), 156-162.
- Villaroel E., Silva-A.J., Petrier C., Taborda G., Torres-P.R. A. (2014). Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(5), 1763-1769.