



FOTODEGRADACIÓN DE OMEPRAZOL EN SOLUCIÓN ACUOSA UTILIZANDO TiO₂ COMO CATALIZADOR

PHOTODEGRADATION OF OMEPRAZOLE IN AQUEOUS SOLUTION USING TiO₂ AS CATALYST

R.A. Luna-Sánchez¹, B.B. Zermeño-Resendiz^{1*}, E. Moctezuma¹,
R.E. Contreras-Bermúdez², E. Leyva¹ y M.A. López-Barragán¹

¹Centro de Investigación y Estudios de Posgrado. FCQ. UASLP.

Av. Dr. Manuel Nava. No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, SLP, México.

²División de Estudios de Posgrado del ITCM.

J. Rosas y J. Urueta S/N col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam., México.

Recibido 25 de Enero de 2012; Aceptado 22 de Noviembre 2012

Resumen

En el presente trabajo se estudió la fotodegradación de omeprazol en solución acuosa, este medicamento es el ingrediente activo de varios antiácidos ampliamente usados a nivel mundial. El omeprazol utilizado en los experimentos de degradación se obtuvo mediante el proceso de extracción sólido-líquido a partir de un medicamento comercial. Los experimentos de degradación se llevaron a cabo en un reactor iluminado con lámparas de luz UV de baja energía y se utilizó TiO₂ Degussa P25 como catalizador. Los resultados experimentales indican que el compuesto orgánico se degrada fácilmente en un periodo de tiempo muy corto. Sin embargo, el compuesto original no se puede mineralizar en una forma rápida. Al igual que otros compuestos aromáticos, el omeprazol se transforma a otros compuestos orgánicos antes de mineralizarse a CO₂ y agua.

Palabras clave: omeprazol, medicamentos, fotodegradación, fotocatalisis, dióxido de titanio (TiO₂).

Abstract

In this paper we have studied the photodegradation of omeprazole in aqueous solution, this medicament is the active ingredient in many antacids widely used worldwide. Omeprazole used in the experiments of degradation was obtained by the process of solid-liquid extraction from a generic brand commercial medicament. The degradation experiments were carried out in a reactor illuminated with low energy UV light lamps using TiO₂ Degussa P25 as catalyst. The experimental results indicate that the organic compound is easily degraded in a very short period of time. However, the omeprazole molecule is not mineralized in a rapid manner. In the same way as other aromatic compounds, omeprazole is transformed to other organic compounds before being mineralized to CO₂ and water.

Keywords: omeprazole, medicaments, photodegradation, titanium dioxide (TiO₂).

1 Introducción

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan a nuestro planeta. El tratamiento del agua contaminada con residuos de compuestos orgánicos es muy difícil de efectuar. Dentro de este grupo de compuestos se encuentran los medicamentos. Los cuales forman

parte de la familia de los micro contaminantes recalcitrantes ya que presentan una gran estabilidad química y son resistentes a los procesos de oxidación microbiológicos (Dalrymple y col., 2007). Diariamente en todo el mundo se descargan grandes volúmenes de agua contaminada con residuos de estos medicamentos y sus metabolitos por los drenajes domésticos y hospitalarios (Thomas y col., 2007).

*Autora para la correspondencia. E-mail: brenda.zermeño@uaslp.mx
Tel. 52-44-48-26-24-40, Ext.542.

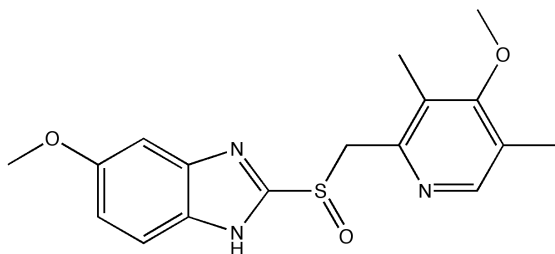


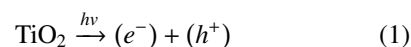
Fig. 1. Estructura química de omeprazol. Sigma-Aldrich®.

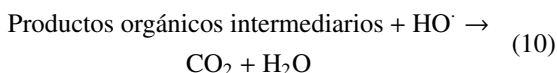
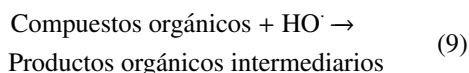
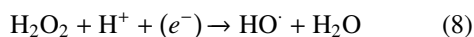
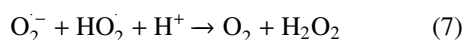
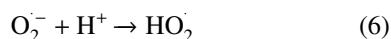
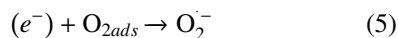
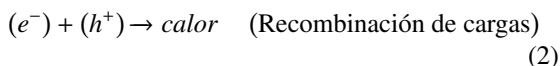
La mayoría de los medicamentos están diseñados para ser persistentes, por lo que conservan sus propiedades químicas y estructurales para cumplir con su trabajo terapéutico (Anca y col., 2009). Todas las plantas de tratamiento de aguas residuales deberían incluir un proceso capaz de oxidar completamente a esos compuestos recalcitrantes, ya que en promedio se hallan más de 20 fármacos de distinta composición, entre los que se encuentran antibióticos, anticonceptivos, analgésicos, antiácidos, etc. En concentraciones de hasta $20 \mu\text{g L}^{-1}$ según el país y el nivel de consumo (Henschel y col., 1997; Daughton 2003 y 2005).

El omeprazol es un antiácido de amplio uso en los hospitales del sector de salud pública de nuestro país. Además, este medicamento se vende sin receta bajo una variedad de marcas comerciales pues es un medicamento genérico de uso masivo (Delgado 2009). El nombre químico del omeprazol es (5-metoxi-2-[(4-metoxi-3,5-dimetil-piridin-2-il)metilsulfinil]-3H-bencimidazol), su fórmula química ($\text{C}_{17} \text{H}_{19} \text{N}_3 \text{O}_3 \text{S}$), su peso molecular es de $345.42 \text{ g mol}^{-1}$, su estado físico es un sólido blanco. La Fig. 1 presenta la estructura química del omeprazol (Sigma-Aldrich 2008).

El omeprazol se metaboliza principalmente en el hígado, alrededor del 80% de una dosis administrada por vía oral se excreta como metabolitos en orina y el resto en las heces procedentes principalmente de la secreción biliar (Ficha técnica 2008). De esta manera es como los residuos del medicamento llegan a las plantas tratadoras de aguas residuales. El problema es que los tratamientos usados en estas plantas no son suficientemente eficaces para eliminar los residuos farmacológicos (Andreozzi y col. 2003). Por esta razón es necesario desarrollar nuevos procesos capaces de degradar completamente a los residuos de los medicamentos y sus metabolitos en compuestos inocuos que no dañen el medio ambiente (Boreen y col. 2003). La mayoría de

los compuestos recalcitrantes solo se pueden oxidar por medio de los procesos denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's). Estos procesos fisicoquímicos se basan en la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo HO^\cdot , el cual posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Andreozzi y col. 1999). La fotocatalisis heterogénea forma parte de estos procesos y ofrece una alternativa adecuada para el tratamiento de los medicamentos ya que produce un cambio en la estructura de la materia y genera productos finales menos tóxicos que el contaminante inicial, en la mayoría de los casos logra mineralizar completamente todos los compuestos orgánicos (Doménech y col. 2004, De Lasa y col. 2005, Leyva y col. 2008, Zermeño y col. 2011, Moctezuma y col. 2012). El dióxido de titanio (TiO_2) es el catalizador más estudiado y utilizado para la destrucción de compuestos orgánicos ya que tiene alta actividad fotocatalítica, gran estabilidad química en solución acuosa, no daña el medio ambiente, es apto para trabajar en un amplio intervalo de pH y de bajo costo (Fujishima y col. 2000). El dióxido de titanio es un semiconductor con un ancho de banda prohibida de 3.2 eV y absorbe longitudes menores de 398 nm (Braun y col. 1993, Moctezuma y col. 2011). El proceso fotocatalítico inicia cuando un semiconductor absorbe energía luminosa con igual o mayor energía que la de su banda prohibida, promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia a la banda de conducción con la generación simultanea de un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia. La mayoría de los electrones (e^-) y huecos (h^+) se recombinan en nanosegundos y la energía se disipa como calor. Solo algunos electrones (e^-) y huecos (h^+) migran a la superficie del catalizador en donde se inician las reacciones de óxido-reducción. En suspensión acuosa, los huecos (h^+) reaccionan con el agua adsorbida y con los grupos OH^- para generar los radicales HO^\cdot , especies fuertemente oxidantes. Por otro lado, los electrones libres (e^-) reaccionan con el oxígeno adsorbido O_2 para producir el anión superóxido O_2^- que también contribuye a la producción de radicales HO^\cdot mediante la formación de radicales HO_2^\cdot y H_2O_2 . La reacción general indica que los radicales HO^\cdot reaccionan con los contaminantes orgánicos conduciendo a la mineralización de estos compuestos. Por lo tanto, la oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos se puede describir a través de la siguiente serie de reacciones (De Lasa y col. 2005).





Varios grupos de investigación, incluyendo el nuestro, han estudiado la degradación fotocatalítica de diferentes compuestos aromáticos modelo como fenol, 2 y 4-clorofenol (Ortiz y col. 2007, Zermeño y col. 2011, Li y col. 1999a, 1999b), algunos colorantes como azul de metileno y naranja de metilo (Contreras y col. 2009, Zou y Zhu 2008, Ge y col. 2011), y medicamentos de amplio uso a nivel mundial como paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y ranitidina (Aguilar y col. 2011, Moctezuma y col. 2012, Caviglioli y col. 2002, Pérez y col. 2005, Molinari y col. 2006). Los estudios reportan la conversión de estos compuestos orgánicos en diferentes productos intermediarios, que logran obtener un alto grado de mineralización. Por lo tanto, en este proyecto de investigación se estudió la degradación del omeprazol que presenta una estructura más compleja que los compuestos orgánicos estudiados anteriormente utilizando TiO_2 Degussa P25 como catalizador. Se evaluó la eficiencia del proceso y se determinó el efecto de algunas de las variables de operación que afectan las reacciones fotocatalíticas.

Se realizaron experimentos para determinar la cantidad óptima de masa de catalizador para la degradación fotocatalítica de omeprazol. Después se utilizó esta cantidad de catalizador en experimentos de diferentes concentraciones iniciales del contaminante. En todos los casos se monitorea el avance de reacción mediante el análisis de las muestras de reacción por CLAR, COT y espectroscopía UV-vis.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Para simular la contaminación real del compuesto orgánico, se obtuvo el ingrediente activo del medicamento genérico marca Pharmalife® mediante un proceso de extracción sólido-líquido. Para ello, las cápsulas del medicamento se molieron en un mortero de porcelana. Luego, el polvo se mezcló con etanol de la marca J.T. Baker <solubilidad 4.5 mg mL^{-1} > para disolver completamente el ingrediente activo. La mezcla alcohólica se filtró utilizando papel filtro Whatman® <diámetro de poro 125 mm> con la finalidad de separar el excipiente del medicamento. Posteriormente, se eliminó el solvente en un rotavapor (Büchi R-114) operado a 35°C hasta obtener un sólido cristalino. El proceso de extracción de omeprazol debe realizarse cuidadosamente y protegiendo los cristales de la luz, aire y humedad para lograr un rendimiento de hasta el 90%. El omeprazol se sometió a diferentes pruebas de caracterización como determinación del punto de fusión en un equipo Orion 710A, cromatografía de capa fina, análisis por espectroscopía de ultravioleta visible UV-vis en un equipo Shimadzu UV-2401PC y espectroscopía de infrarrojo FT-IR en un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10.

2.2 Pruebas de degradación fotocatalítica

Los experimentos de fotodegradación se realizaron en un sistema de fabricación propia del grupo de investigación (Moctezuma y col. 2003 y 2006). Este reactor de lote consiste en un cilindro anular de acero inoxidable con acabado espejo, que soporta 4 lámparas de luz UV Cole Palmer® (15 W, $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$). En el centro del fotoreactor se coloca la celda de vidrio Pyrex® de 33 cm de largo y 3.5 cm de diámetro, con un volumen máximo de 450 mL. La celda cuenta con una capucha con entrada de 3 puertos, para muestreo, entrada y salida de gas. El reactor está equipado con un condensador para evitar pérdidas por evaporación durante la reacción, un humidificador en la entrada de flujo de oxígeno, un agitador magnético para mantener homogenizada la solución reaccionante y un ventilador en la parte inferior del reactor para enfriar la mezcla de reacción.

Para cada experimento se prepararon 250 mL de una solución acuosa de omeprazol con una concentración entre 10 y 100 ppm a partir de una solución concentrada (200 ppm) mediante

dilución con agua desionizada. En la primera serie de experimentos se probó el efecto de la luz UV en la solución acuosa de omeprazol en diferentes concentraciones. Para los experimentos de degradación fotocatalítica se utilizó dióxido de Titanio (TiO₂) Degussa P25 con una composición de 80% anatasa y 20% rutilo (Moctezuma y col. 1998, 2007, 2011). Para determinar la cantidad óptima de catalizador en la reacción fotocatalítica de omeprazol, se realizó una serie de experimentos variando la masa de TiO₂ en soluciones de la misma concentración. Posteriormente, se evaluó el efecto de la concentración inicial en soluciones de omeprazol de 10 a 100 ppm utilizando 2 g L⁻¹ de catalizador.

Previo al inicio del experimento todas las soluciones de reacción se homogenizan mediante agitación con un baño ultrasónico (Brason 2510) por 15 minutos para dispersar el catalizador. Dentro del reactor, la solución se mantiene con agitación magnética constante. Se burbujea oxígeno saturado (Praxair®) con un flujo de 100 mL min⁻¹. El oxígeno actúa como especie aceptora de electrones durante todo el experimento. También, se monitorea el pH de la solución con un pH-metro (Orion 710A), al mismo tiempo que se toman muestras de la mezcla reactiva (5 mL) para monitorear el avance de la reacción mediante su análisis por CLAR, COT y espectroscopía UV-vis. Antes de analizar cada muestra se centrifuga y filtra con una membrana Millipore GV (0.22 µm de diámetro de poro) para eliminar cualquier rastro de catalizador.

2.3 Análisis de las muestras de reacción

Todas las muestras se analizaron para monitorear el grado de avance de reacción. Primero se analizaron en un espectrómetro UV-vis (Shimadzu UV-2401PC), utilizando celdas de cuarzo con un paso óptico de 10 mm. El contenido de carbón orgánico total (COT) de las muestras de reacción se determinó en un analizador de COT (Shimadzu 5000A), con un límite de detección de 3 ppm de COT.

La concentración del reactivo orgánico se determinó usando un cromatografo de líquidos de alta resolución CLAR (Varian Prostar 325), equipado con un detector UV-vis y una columna Varian C-18 (150 mm × 3.9 mm × 5.0 µm). La fase móvil de análisis es una mezcla de acetonitrilo (J.T. Baker CLAR 99.98%) y agua desionizada en proporción 60:40 respectivamente (Ribani y col. 2007). La velocidad de flujo de la elución es 1.0 mL min⁻¹ y la longitud de onda de detección se ajustó a 300 nm. El sistema de

análisis CLAR fue operado en un sistema isocrático y se utilizó el programa computacional Galaxie®.

3 Resultados

3.1 Caracterización de omeprazol

El omeprazol en forma de cristales blancos se caracterizó mediante la determinación del punto de fusión, espectroscopía de infrarrojo y de UV-vis. El valor de la temperatura de fusión obtenida fue 156 °C que coincide con la reportada en la literatura (Gennaro 2003). Los resultados de la prueba de cromatografía de capa fina indican que el omeprazol se encuentra libre de impurezas. El espectro UV-vis de una solución acuosa de omeprazol (100 ppm) que se presenta en la Fig. 2 muestra una banda de absorción máxima alrededor de 296 nm. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Cantú (2008). Esta banda de absorción corresponde a las transiciones $\pi - \pi^*$ de la conjugación del grupo imidazol con el anillo aromático de la molécula de omeprazol.

Una muestra de omeprazol fue analizada mediante espectroscopía FT-IR (Fig. 3) para identificar sus grupos funcionales característicos. La molécula está compuesta por un grupo imidazol que presenta una banda de alargamiento poco intensa de N-H en 3055.84 cm⁻¹, una banda de flexión N-H a 1509.95 cm⁻¹ y la banda intensa de flexión fuera del plano de N-H en 808.56 cm⁻¹ (Pavia 2001, Cooper 1980). Las bandas características del anillo aromático presentaron desplazamientos ligeros hacia menores números de onda, debido al efecto de conjugación del anillo aromático con el imidazol (Lambert y col. 2001). Las bandas de alargamiento C=C del anillo aromático aparecen en 1401.36, 1566.50 y 1586.53 cm⁻¹, los alargamientos =C-H en 3010.88 cm⁻¹ y la banda de flexión fuera del plano de =C-H aparece solapada con la banda de flexión N-H de imidazol en el rango de 808.56 y 819.84 cm⁻¹. El anillo piridínico muestra una banda de alargamiento C=N a 1626.93 cm⁻¹. El grupo sulfóxido presenta una banda de mediana intensidad de alargamiento S=O en 1075.17 cm⁻¹. También aparecen las bandas del éter sustituido al anillo aromático (éter arílico), este presenta dos bandas de alargamiento asimétrico y simétrico de C-O-C en 1203.55 cm⁻¹ y 1011.56 cm⁻¹, respectivamente, esta última banda aparece intensa y ancha debido a que en esta banda se encuentran solapadas otras vibraciones correspondientes al alargamiento C-O-C del éter enlazado al anillo piridínico y a la banda de

alargamiento C-N que también presenta el imidazol.

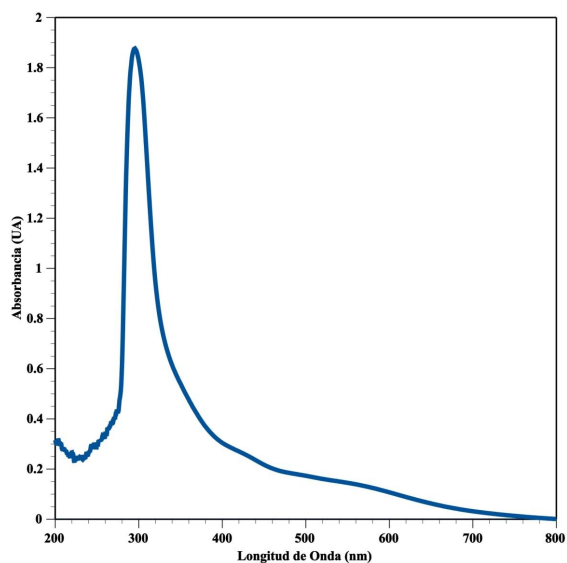


Fig. 2. Espectro UV-vis de omeprazol en solución acuosa (100 ppm).

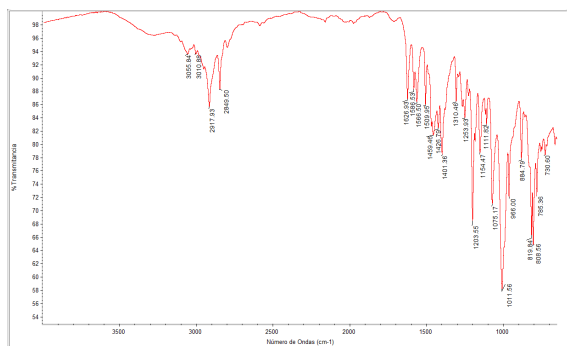


Fig. 3. Espectro de FT-IR del producto de extracción de omeprazol (32 scans).

En el espectro se aprecian bien definidas las bandas de alargamiento C-H de alifáticos en 2849.50 y 2917.93 cm^{-1} , así mismo aparecen las vibraciones de alargamiento CH_2 en 1459.46 cm^{-1} , sin embargo la banda de alargamiento CH_3 se encuentran oscurecida y contenida por una de las bandas de $\text{C}=\text{C}$ de aromático. Toda esta información permite confirmar que se obtuvo la molécula de omeprazol a partir del medicamento genérico.

3.2 Pruebas de degradación fotoquímica de omeprazol

Los resultados de la prueba de degradación fotoquímica de una solución de 60 ppm de omeprazol

se presentan en la Fig. 4. La cual indica que hay un

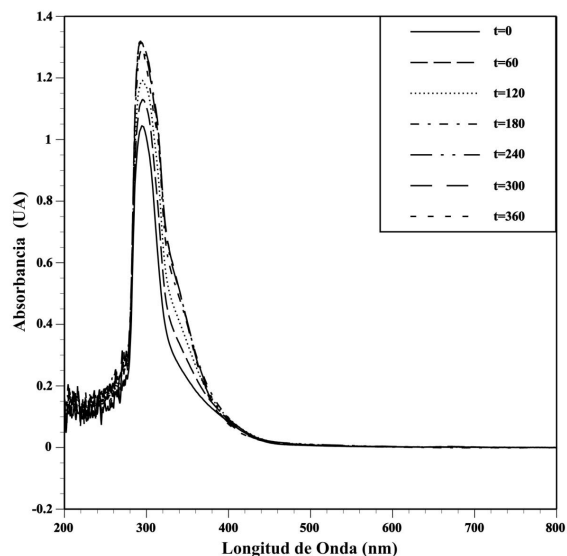


Fig. 4. Espectro UV-vis de la reacción fotoquímica de omeprazol ($C_0 = 60$ ppm, $V_0 = 250$ mL, tiempo de reacción = 360 minutos, 4 lámparas UV, $\lambda_{\text{máx}} = 365$ nm). Análisis de las muestras mediante espectroscopía de UV-vis.

aumento en la absorción de radiación en la región de 296 nm. Es probable que la luz UV provoque un rompimiento de los grupos metoxi de la molécula de omeprazol, lo que puede ocasionar un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda superiores y un ensanchamiento de la banda de absorción en la región de 320 a 380 nm. El análisis de las muestras de reacción por CLAR y COT indica que solo se alcanza un 3% de degradación de omeprazol y que esta molécula no se mineraliza. Pues el proceso fotoquímico no genera radicales HO^\bullet que son los encargados de oxidar los compuestos orgánicos.

3.3 Pruebas de degradación fotocatalítica de omeprazol

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica de una solución acuosa de 100 ppm utilizando una carga de catalizador de 2 g L^{-1} que se presentan en la Fig. 5 indican que el omeprazol se degrada con relativa facilidad, ya que se alcanza una conversión de 97% en 6 horas de reacción. Sin embargo, el compuesto original no se logra mineralizar completamente, lo que indica que el omeprazol se transforma a otros productos orgánicos que son más difíciles de mineralizar.

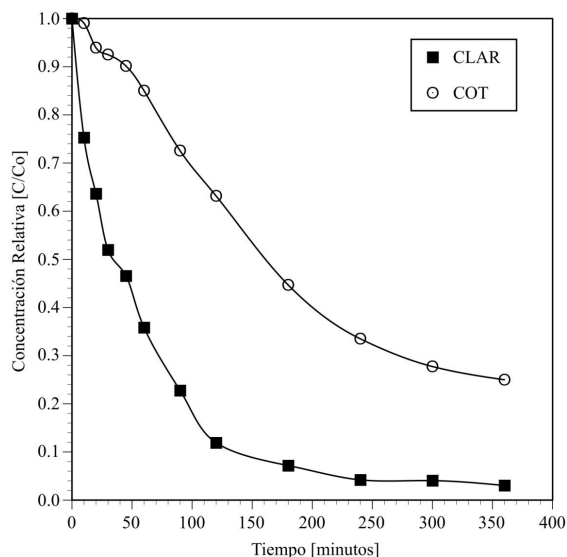


Fig. 5. Degradación fotocatalítica de una solución acuosa de omeprazol ($C_0=100$ ppm, $V_0=250$ mL, $TiO_2=2.0$ g L^{-1} , tiempo de reacción = 360 minutos, 4 lámparas UV, $\lambda_{m\acute{a}x}=365$ nm). Análisis de las muestras mediante CLAR y COT para determinar la degradación y mineralización respectivamente.

Mediante espectroscopía de infrarrojo se obtuvo información sobre las especies químicas intermediarias generadas durante el proceso de degradación fotocatalítica de omeprazol. Los resultados indican que los productos intermediarios generados en las primeras 8 horas de reacción, muestran la presencia de grupos funcionales característicos de anilinas, aminas y ácidos carboxílicos en la mezcla de reacción. Estos resultados están de acuerdo a lo reportado por DellaGreca y col. (2006), quienes identificaron mediante diferentes técnicas analíticas algunos de los productos intermediarios generados en la fotólisis directa de omeprazol. Los resultados indicaron que el omeprazol después de 43 horas de reacción con luz visible se degrada a otros compuestos identificados como benzimidazoles, dianilinas, piridinas y benzimidazolonas.

El pH natural de una solución acuosa de omeprazol es 6.9 (sin catalizador). Al mezclar el catalizador con la solución acuosa de omeprazol hay un cambio en la acidez ($pH=5.6$) debido a la interacción del TiO_2 que actúa como un ácido de Lewis, liberando protones para estabilizar el grupo HO^- . En la Fig. 6 se presenta una gráfica del pH de la mezcla de reacción como función del tiempo de reacción en un experimento de degradación de omeprazol.

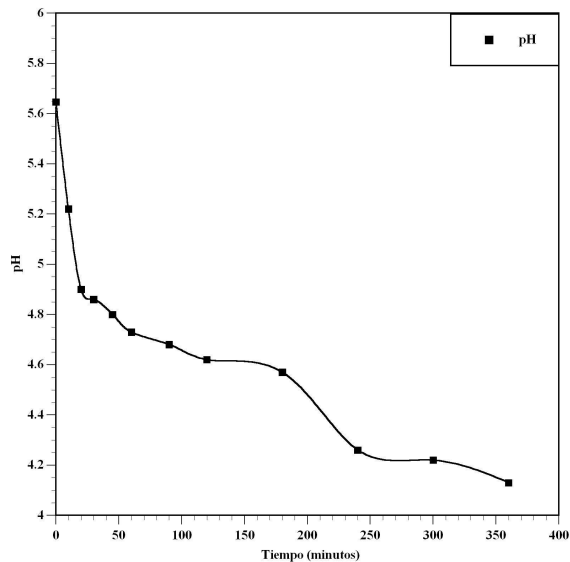


Fig. 6. Evolución del pH promedio de la mezcla de reacción durante un experimento de degradación fotocatalítica de omeprazol ($C_0=100$ ppm, $V_0=250$ mL, $TiO_2=2.0$ g L^{-1} , tiempo de reacción = 360 minutos, 4 lámparas UV, $\lambda_{m\acute{a}x}=365$ nm).

La gráfica muestra que hay un descenso significativo en los primeros 30 minutos de reacción. Posteriormente, la acidez del medio reaccionante se estabiliza y alcanza un pH final de 4.15. Este pH moderadamente ácido indica la transformación del reactivo orgánico a productos de reacción del tipo ácidos carboxílicos, junto con el CO_2 generado al mineralizar los átomos de carbono del omeprazol (Moctezuma y col., 2007).

También se determinó el efecto de la carga de catalizador en el proceso de degradación fotocatalítica de omeprazol. La Fig. 7 presenta las gráficas con los porcentajes de degradación y mineralización de omeprazol en 10 horas de reacción como función de la carga de catalizador. Dichos valores numéricos se calcularon mediante las ecuaciones 11 y 12.

$$\% \text{ de Degradación} = \left(1 - \frac{C_{10}}{C_0}\right) \times 100 \quad (11)$$

C_{10} = Concentración de omeprazol después de 10 horas de reacción determinada mediante análisis de CLAR.

C_0 = Concentración inicial de omeprazol determinado mediante análisis de CLAR.

$$\% \text{ de Mineralización} = \left(1 - \frac{COT_{10}}{COT_0}\right) \times 100 \quad (12)$$

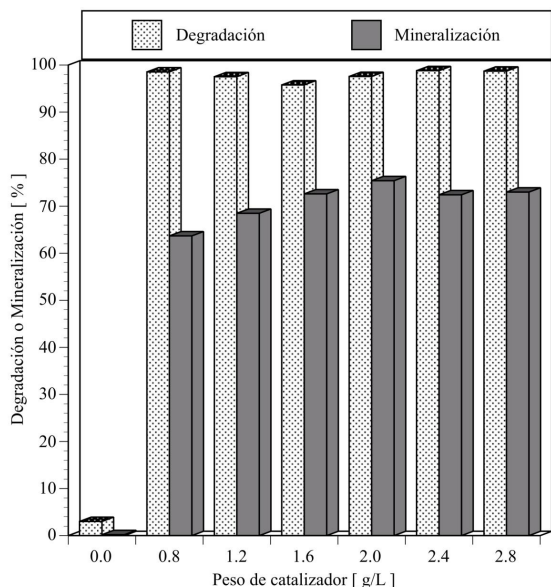


Fig. 7. Porcentaje de degradación y mineralización de una solución de omeprazol después de 10 horas de reacción. ($C_0=100$ ppm, $V_0=250$ mL, $TiO_2=$ variable, 4 lámparas UV, $\lambda_{m\acute{a}x}=365$ nm).

COT_{10} = Concentración de carbón orgánico total después de 10 horas de reacción.

COT_0 = Concentración inicial de carbón orgánico total.

Los resultados de la Fig. 7 indican que se necesita una cantidad mínima de catalizador para degradar la molécula de omeprazol. Esa misma gráfica indica que se obtienen mejores porcentajes de mineralización cuando se añaden 2 gramos de TiO_2 por litro de solución.

Con cargas más bajas de catalizador no se generan la cantidad suficiente de radicales $HO\cdot$ para mineralizar todas las moléculas orgánicas. A cargas de catalizadores más elevadas, el exceso de partículas provoca un opacamiento en el lecho de la solución de omeprazol lo que evita el contacto de los fotones de energía luminosa con la superficie de todo el catalizador. Lo que reduce la eficiencia del proceso fotocatalítico. Estos resultados coinciden con lo reportado anteriormente para la degradación de otros compuestos orgánicos (Moctezuma y col. 2003, Galindo 2009).

Los resultados del análisis de las muestras de reacción mediante CLAR indican que la degradación fotocatalítica de omeprazol sigue una cinética de pseudo primer orden (Fig. 8), al igual que otros compuestos orgánicos reportados en la literatura

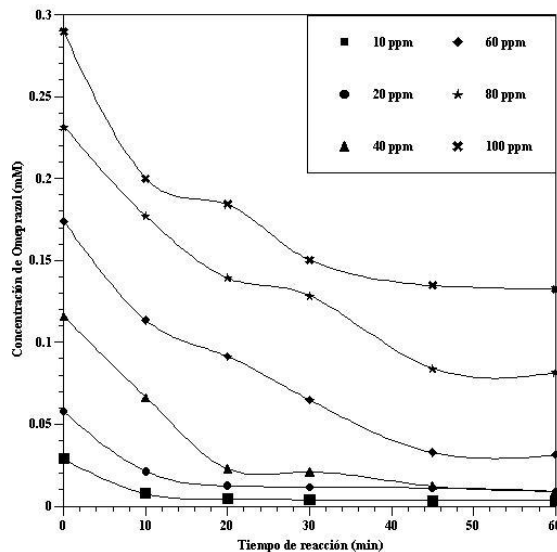


Fig. 8. Efecto de la concentración inicial en la velocidad de reacción de la degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de omeprazol ($V_0=250$ mL, $TiO_2=2.0$ g L⁻¹, 4 lámparas UV, $\lambda_{m\acute{a}x}=365$ nm).

(Moctezuma y col. 2006). Dado que las reacciones de degradación fotocatalítica de los compuestos orgánicos con carácter aromático genera una serie de productos orgánicos mediante un mecanismo serie-paralelo (De Lasa y col. 2005). Es conveniente determinar la velocidad inicial de la reacción de degradación fotocatalítica del omeprazol, para ello se evalúa la constante de velocidad de una reacción de primer orden utilizando los valores de concentración inicial de omeprazol a tiempos cortos de reacción. En la Tabla 1 se presentan los parámetros cinéticos calculados como función de la concentración inicial de omeprazol. Se observa que la constante de velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta la concentración inicial del contaminante. Este comportamiento sugiere que la reacción de degradación de omeprazol sigue una cinética del tipo LH-HW representada por la Ec. (13).

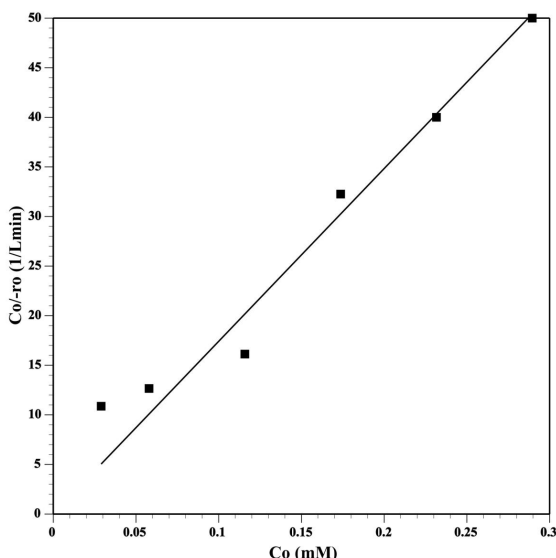
Los parámetros cinéticos que describen la velocidad de reacción del omeprazol se obtuvieron mediante la ecuación del doble inverso (14) que se grafica en la Fig. 9.

$$-r_0 = \frac{k_1 c_0}{1 + k_2 c_0} \quad (13)$$

$$\frac{c_0}{-r_0} = \frac{k_1 c_0}{k_2} + \frac{1}{k_1} \quad (14)$$

Tabla 1. Velocidad de reacción inicial como función de la concentración inicial en la degradación fotocatalítica de omeprazol.

C_0 (ppm)	C_0 (mM)	k (min^{-1})	r_0 ($\text{mM L}^{-1} \text{min}^{-1}$)
10	0.02895026	0.0922	0.00266921
20	0.0579005	0.0763	0.00441780
40	0.1158011	0.0621	0.00719124
60	0.1737016	0.0317	0.00550634
80	0.2316021	0.0251	0.00581321
100	0.2895026	0.0225	0.00651381

Fig. 9. Gráfica del doble recíproco (C_0/r_0 vs. C_0) de la ecuación de velocidad de reacción del tipo LH-HW para obtener los parámetros cinéticos.

Los valores obtenidos de la constante de velocidad de reacción y de adsorción son $k_1 = 318.3304 \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 0.02101 \text{ L mM}^{-1}$ respectivamente.

Conclusiones

Los resultados de la caracterización química del ingrediente activo de un antiácido de marca genérica indican que se obtuvo omeprazol de alta pureza. Dicho compuesto se sometió a pruebas de degradación fotoquímica y fotocatalítica con luz UV de baja energía utilizando TiO_2 Degussa P25 como catalizador.

Las pruebas de degradación fotoquímica indican que el omeprazol no se logra mineralizar con la simple acción de la luz UV de baja energía. Solo se observó una ligera transformación de la molécula mediante el

análisis de las muestras de reacción por espectroscopía de UV-vis. Es probable que la energía radiante provoque un rompimiento de los grupos metoxi de la molécula de omeprazol, lo que puede dar origen a un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda superiores y un ensanchamiento de la banda de absorción en la región de 320 a 380 nm.

En cambio, la molécula de omeprazol se puede degradar fácilmente por la acción de los radicales HO^\bullet generados durante el proceso fotocatalítico. Pero se requiere un mayor tiempo de reacción para lograr mineralizar completamente la molécula del reactivo original. Lo que indica que el reactivo original se transforma a otras moléculas orgánicas antes de ser mineralizado a CO_2 y agua. El análisis de las muestras mediante espectroscopía FT-IR sugiere que el mecanismo de reacción debe incluir la formación de aminas, anilinas y ácidos carboxílicos. Aunque no se analizaron las muestras de reacción mediante CLAR equipado con detector de conductividad, la medición del pH de las muestras de reacción confirma que se forman algunas especies orgánicas de carácter ácido que provocan un marcado descenso en el pH de la mezcla de reacción.

Debido a la configuración y a la potencia de las lámparas del reactor utilizado en este estudio, solo se requieren 2 g L^{-1} del catalizador comercial Degussa P25 para lograr los porcentajes más elevados de mineralización del reactivo. En concentraciones mayores de catalizador, la velocidad de reacción disminuye considerablemente debido a que solo se ilumina una fracción del catalizador presente en la mezcla de reacción.

Los estudios cinéticos indican que la ecuación de velocidad inicial del proceso de degradación fotocatalítica de omeprazol, al igual que otros compuestos orgánicos, sigue una cinética del tipo LH-HW que puede ajustarse como una ecuación de velocidad de pseudo primer orden para la degradación de soluciones acuosas de diferente concentración

inicial.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue financiado por el CONACYT como parte del proyecto con CB-2008-01-103532 y por la UASLP como parte del proyecto UASLP C11-FRC-09-20-20. Raúl Alejandro Luna Sánchez recibió el apoyo económico por parte de CONACYT mediante la beca No. 265552 para realizar estudios de posgrado.

Se agradece en forma especial a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana campus Poza Rica por las facilidades del uso del CLAR.

Referencias

- Aguilar C., Moctezuma E., Montalvo C. (2011). Photocatalytic degradation of acetaminophen. *International Journal of Environmental Research* 5,1071-1078, (ISSN 1735-6865).
- Anca F. C., Gavrilescu M. (2009). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment- A Review. *Clean Journal* 37, 277-303.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51-59.
- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.
- Braum A., Lengrini O., Oliveros E. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93, 671-698.
- Boreen L. A., Arnold A. W., McNeill K. (2003). Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquatic Sciences* 65, 320-341.
- Cantú Cárdenas L. G. (2008). Estudio de interacciones *in vitro* entre omeprazol y diferentes antiácidos. *Revista de Salud Pública y Nutrición*. Edición especial No. 13-2008, memorias del X congreso regional QFB. Organizado por la FCQ de UANL del 8 al 11 de abril del 2008, San Nicolás de los Garzas N.L. México.
- Caviglioli G., Valeria P., Brunella P., Sergio C., Attilia A., Gaetano B. (2002). Identification of products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30, 499-509.
- Contreras B. R., García A. R., Sandoval R. G., Burgueño V. G., García H. A., Moctezuma E., Perea C. D. (2009). Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales* 5, 86-91.
- Cooper J. (1980). *Spectroscopic Techniques for Organic Chemistry*. Edit. John Wiley & sons. USA.
- Dalrymple O. K., Yeh D. H., Trotz M. A. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, 121-134.
- Daughton C. G. (2003). Cradle-to-Cradle Stewardship of Drugs for Minimizing Their Environmental Disposition While Promoting Human Health. *Environmental Health Perspectives* 111, 757-776.
- Daughton C. G. (2005). "Emerging" Chemicals as Pollutants in the Environment a 21st Century Perspective. *Renewable Resources Journal* 24, 6-23.
- De Lasa, H., Serrano, B., Salaices, M. (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, New York, USA.
- Delgado J. M. (2009). Alertan por consumo indiscriminado del Omeprazol., Escuela de química y farmacia de la Universidad Andrés Bello., edición Universia, Universidad Andrés Bello. Disponible en: <http://noticias.universia.cl/vida-universitaria/noticia/2009/09/09/277530/alertan-consumo-indiscriminado-omeprazol.pdf>
- DellaGreca M., Iesce M.R., Previtera L., Rubino M., Temussi F., Brigante M. (2006). Degradation of lansoprazole and omeprazole in the aquatic environment. *Chemosphere* 63, 1087-1093.

- Doménech, X., Litter, M., Mansilla, H. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, Blesa, M.A., Sánchez, B., editores. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Editorial CIEMAT, 2004.
- Ficha técnica del medicamento omeprazol. (2008). Ministro de sanidad, política social e igualdad. Agencia española de medicamentos y productos sanitarios. Disponible en: <http://www.gesgenericos.com/productos-pdf/600258-2.pdf>
- Fujishima, Ak., Rao, T.N., Tryk, D., A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C 1*, 1-21.
- Galindo G. R. (2009). Síntesis de catalizadores de plata soportados en TiO₂, ZrO₂ y ZnO, para su aplicación en el control de la contaminación ambiental. Tesis de maestría, CIEP/FCQ, UASLP, México.
- Ge M., Li J. W., Liu L., Zhou Z. (2011). Template-free synthesis and photocatalytic application of rutile TiO₂ hierarchical nanostructures. *Industrial and Engineering Chemistry Research 50*, 6681- 6687.
- Gennaro R. A. (2003). *Remington Farmacia*, 20^a edición, tomo 2, pp. 1440. Editorial medicapanamericana., Buenos Aires, Argentina.
- Henschel K. P., Wenzel A., Diedrich M., Fliedner A. (1997). Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology 25*, 220-225.
- Lambert J., Shurvell H., Lightner D. (1998). *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice Hall. USA.
- Leyva E., Montalvo C., Moctezuma E., Leyva S. (2008). Photocatalytic degradation of pyridine in water solution using ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Ceramic Processing Research 9*, 455-462.
- Li X., Cubbage J. W., Jenks W. S. (1999a). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. 1. The hydroquinone pathway. *Journal of Organic Chemistry 64*, 8509-8524.
- Li X., Cubbage J. W., Jenks W. S. (1999b). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. 2. The 4-chlorocatechol pathway. *Journal of Organic Chemistry 64*, 8525-8536.
- Moctezuma E., Leyva E., Ruiz M. G., Torres M. L. (1998). Photodegradation of phenol and 4-chlorophenol by BaO-LiO₂-TiO₂ catalysts. *Catalysis Today 40*, 367-376.
- Moctezuma E., Leyva, E., Zamarripa, H. (2003). Degradación fotocatalítica de soluciones de Paraquat de alta concentración. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental 19*, 115-123.
- Moctezuma E., Gonzalez, R., Zamarripa, H., Palestino, G., Oros, S. (2006). Kinetic studies of the photocatalytic degradation of the herbicide "Paraquat". *Journal of Environmental Management 16*, 343-349.
- Moctezuma E., Leyva E., Palestino G., De Lasa H. (2007). Photocatalytic degradation of methyl parathion: Reaction pathways and intermediate reaction products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 186*, 71-84.
- Moctezuma E., Zermeño B., Zarazua E., Torres-Martínez L., García R. (2011). Photocatalytic degradation of phenol with Fe-titania catalyst. *Topics in Catalysis 54*, 496-503.
- Moctezuma E., Leyva E., Aguilar C., Luna R., Montalvo C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials 243*, 130-138.
- Molinari R., Prillo F., Loddo V., Palmisano L. (2006). Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today 118*, 205-213.
- Ortiz G. A., Serrano R. B., Salaces M., De Lasa H. (2007). Photocatalytic oxidation of phenol: reaction network, kinetic modeling and parameter estimation. *Industrial and Engineering Chemistry Research 46*, 7394-7409.
- Pavia, Lampman, Kriz. (2001). *Introduction to Spectroscopy*. 3ra edición, Harcourt. USA.

- Pérez L. A., Maldonado M. I., Gerjank W., Agüera A. (2005). Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today* 101, 219-222.
- Ribani M., Collins C. H., Bottoli C. B. G. (2007). Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole. *Journal of Chromatography A* 1156, 201-205.
- Sigma Aldrich (2008). Disponible en: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=O104—SIGMA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO—BRAND_KEY&F=SPEC
- Thomas K., Dye C., Schalabanch M., Langford K. (2007). Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and wastewater treatment work. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 1410-1418.
- Zermeño B., Moctezuma E., García-Alamilla R. (2011). Photocatalytic degradation of phenol and 4-clorophenol with titania, oxygen and ozone. *Sustainable Environment Research* 21, 299-305.
- Zou L., Zhu B. (2008). The effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 196, 24-32.