



**HAL**  
open science

## Degradation of paracetamol and ciprofloxacin by advanced oxidation processes in wastewater.

Katia González-Labrada

► **To cite this version:**

Katia González-Labrada. Degradation of paracetamol and ciprofloxacin by advanced oxidation processes in wastewater.. Chemical and Process Engineering. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT; Academia de ciencias de Cuba, 2018. Español. NNT : 2018INPT0150 . tel-04215316

**HAL Id: tel-04215316**

**<https://theses.hal.science/tel-04215316>**

Submitted on 22 Sep 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Mme KATIA GONZALEZ LABRADA

le jeudi 20 décembre 2018

**Titre :**

Dégradation du paracétamol et de la ciprofloxacine par des procédés  
d'oxydation avancés dans des eaux usées

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

**Directeur(s) de Thèse :**

MME MARIE-HELENE MANERO

M. ULISES JAUREGUI HAZA

**Rapporteurs :**

M. IVÁN PADRON DIAZ, CEADEN LA HAVANE

Mme LIDIA ASELA FERNANDEZ GARCIA, CNIC LA HAVANE

**Membre(s) du jury :**

M. HÉCTOR VALDES MORALES, UNIV CATOLICA DE LA SANTISIMA CONCEPCION, Président

Mme CAROLINE ANDRIANTSIFERANA, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

Mme MARIE-HELENE MANERO, INP TOULOUSE, Membre

Mme SUSANA DIAZ AGUIRRE, UNIVERSIDAD DE PINAR DEL RIO, Membre

M. ULISES JAUREGUI HAZA, INSTEC LA HAVANE, Membre

## ***Agradecimientos***

Quiero agradecer en primera instancia a las instituciones que hicieron posible el desarrollo de este trabajo de investigación: al INP-ENSIACET y el LGC de Toulouse, al LAA del InSTEC, al CEADEN y al CIPRO en la Cujae. Muchas gracias a todas las personas que desde cada centro me apoyaron en la realización de todos los experimentos realizados. Igualmente, doy las gracias a todo el apoyo brindado por la Embajada de Francia en Cuba.

Muchas gracias a mis dos tutores de tesis por estar siempre presentes aunque fuera en la distancia. A Ulises por acompañarme en esta labor desde tan tempranos momentos, por toda su amistad, por sobre todas las cosas, su ayuda, su confianza y su buen humor, que alivian las preocupaciones cuando no se avisa el fin. A Marie-Hélène por haberme acogido y haber confiado en mí desde el inicio, a pesar de conocer el esfuerzo que implica para un doctorante una investigación compartida entre dos países. A los dos muchas gracias por sus consejos y apoyo a cada momento.

Quisiera agradecer también a Carine, Caroline, Romain, Laurie y Héctor de los cuales recibí mucho apoyo, asistencia y recomendaciones durante diferentes etapas de la investigación. Gracias por compartir conmigo momentos extras que complementaron todo este trabajo. A la par doy mi agradecimiento a todas las muchachas del SAP, a las dos Marie-Line, Gwénaëlle y a las chicas y chicos de la administración Dany, Patricia, Christine, Alain y Bernard, con los que además de la vida en el laboratorio compartí muchas veces el muy sabroso café matutino y vespertino.

Un agradecimiento especial a mis amigos Isa y Jean Louis por hacerme sentir en familia y en casa en todos los momentos compartidos, que no fueron pocos; esa familia y esa casa que no se tiene cuando se está lejos.

A todos los amigos que realizaron pasantías de pregrado, de maestría y doctorantes, que nos acompañamos durante las largas jornadas en el laboratorio y también en muchos momentos felices fuera de él: Fifi, Imane, Toto, Sofía, Sandy, Sylvie, Lorena, Alex, Alessandro, Fiona, Germán, Leticia, Pedro, Vincent, Freddy, las dos Dianas! Igualmente, estoy muy contenta y agradecida de haber trabajado durante este tiempo con los profesores del Cipro, de los cuales aprendí mucho, y a mis compañeras y amigas de los años Ania y Aimée. Gracias a mis compañeros de la Facultad de Química en la Cujae y a mis profesores del claustro de formación doctoral en Medioambiente, particularmente al profesor Carlos. Gracias a los muchachos del LAA en el InsTEC,

Kenia, Manduca, Vivian e Iram y a mi profesora de carrera Susana, a Germán y Yusmel, cómplices en este ir y venir de un doctorado en cotutela.

Quiero agradecer a todas las familias francesas que me acogieron durante toda mi estancia, a mis caseros y amigos, Mine, Marie-Claude y Raphael que me ayudaron a conocer la vida y las costumbres de ese maravilloso país, a saber apreciar su arte culinario tan famoso, a descubrir lugares tan hermosos que jamás pensé visitar y que en conjunto hicieron mi estancia muy agradable.

Por último y no menos importante, pues sin ellos todo este trabajo no hubiera podido ni comenzar, agradezco a mi familia por todo su apoyo, en especial a mis padres, asidero importante en mi vida, a mis hijos, Mariana y David, que son también resultado de todo mi trabajo, a mi esposo Ricardo y compañero en la vida, a mi hermano Alejandro que tanto quiero. A mis tías y primos que igual siempre estuvieron pendientes en todo momento de la marcha de mi tesis. A Zoe y Amarilys por ser parte de mi familia ¡A todos muchas gracias!

**A mi familia,  
a la memoria de  
mis cuatro abuelos.**

**Título:** Degradación de paracetamol y ciprofloxacina por procesos avanzados de oxidación en aguas residuales

En el presente trabajo se estudió la factibilidad de diferentes procesos avanzados de oxidación (PAOs) en el tratamiento de soluciones modelo de dos fármacos: paracetamol y ciprofloxacina, representativos de los contaminantes farmacéuticos en las aguas residuales. Los procesos utilizados fueron la ozonización, el ultrasonido, la radiación gamma y la radiación ultravioleta, solos o en combinación con agentes oxidantes y/o catalizadores (peróxido de hidrógeno, reactivo de Fenton y la zeolita Fe/MFI). Para cada proceso se estudió la influencia de diferentes parámetros de operación con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para la degradación y la mineralización de cada fármaco. Entre los parámetros estudiados se encuentran el pH, la concentración de oxidante, la concentración del catalizador, la dosis de irradiación gamma y la frecuencia y la potencia ultrasónicas. Al comparar los resultados obtenidos en los procesos individuales con la intensificación de cada uno de ellos con agentes oxidantes y catalizadores se observaron efectos sinérgicos significativos para algunos casos, siendo los factores de sinergia más importantes los correspondientes a la ozonización catalítica heterogénea y al proceso foto-Fenton. Teniendo en cuenta el consumo energético asociado a la mineralización de cada fármaco, la mineralización y el factor de sinergia, los tratamientos más eficientes fueron el radio-Fenton y el foto-Fenton. El proceso de foto-Fenton se evaluó a escala de banco utilizando agua técnica y agua residual obtenida a la entrada de una planta de tratamiento de aguas residuales. En ambos casos la muestra se dopó con una mezcla de ambos fármacos. En los dos casos, la degradación de los fármacos supera el 95% en los primeros 15 minutos y la mineralización supera el 55% en 180 minutos.

**Palabras claves:** Procesos avanzados de oxidación, ozonización, ultrasonido, radiación gamma, radiación ultravioleta, fármacos, paracetamol, ciprofloxacina, aguas residuales

## RÉSUMÉ

---

**Titre:** Dégradation du paracétamol et de la ciprofloxacine par des procédés d'oxydation avancés dans des eaux usées.

Ce travail étudie la faisabilité de différents procédés d'oxydation avancée (POAs) pour le traitement d'eaux usées industrielles. Le secteur visé est l'industrie pharmaceutique, les essais ont été menés sur des eaux synthétiques contenant deux molécules modèles: le paracétamol et la ciprofloxacine. Les procédés étudiés dans ce travail sont l'ozonation, la sonochimie, le traitement par radiation gamma et la dégradation par radiation ultraviolet. Ces techniques sont envisagées en mono-traitement ou en combinaison avec des oxydants et/ou des catalyseurs (peroxyde d'hydrogène, réactif de Fenton et zéolite Fe/MFI). Pour chaque procédé, l'influence de différents paramètres opératoires est analysée et interprétée dans l'objectif de déterminer les meilleures conditions pour la conversion et la minéralisation du chaque polluant. Parmi les paramètres étudiés se trouvent le pH, la concentration en oxydant, la concentration du catalyseur, la dose de la radiation gamma, la fréquence et la puissance ultrasonore. Des effets synergiques importants sont trouvés pour l'ozonation catalytique et pour le photo-Fenton par rapport aux procédés seuls. D'un point de vue purement énergétique, les traitements les plus efficaces sont l'oxydation radio-Fenton et l'oxydation photo-Fenton. Sur la base de ces résultats, un photo-réacteur solaire à recirculation est mis en œuvre pour traiter par oxydation photo-Fenton des solutions synthétiques préparées avec un mélange de paracétamol et de ciprofloxacine dans l'eau du robinet mais aussi avec des eaux usées réelles dopées avec les deux composés. Dans les deux cas, la dégradation des molécules dépasse 95% dans les 15 premières minutes et la minéralisation dépasse 55% en 180 minutes.

**Mots clés:** Procédé d'oxydation avancée, ozonation, ultrasons, rayonnement gamma, rayonnement ultraviolet, polluants pharmaceutiques, paracétamol, ciprofloxacine, eaux résiduaires.

## **ABSTRACT**

---

**Title:** Degradation of paracetamol and ciprofloxacin by advanced oxidation processes in wastewater.

In this work, the feasibility of paracetamol and ciprofloxacin degradation by different advanced oxidation processes (AOPs) was investigated. These molecules are representative of pharmaceutical pollutants found in wastewater. The used processes were the ozonation, the high frequency ultrasound, the gamma radiation and the ultraviolet radiation, alone or in combination with oxidizers and/or catalysts (hydrogen peroxide, Fenton's reagent and zeolite Fe/MFI). The influence of different operations parameters (pH, oxidant concentration, catalyst concentration, gamma radiation dose and ultrasonic power and frequency) for each processes were studied, in order to determine the optimal operating ranges for the degradation and mineralization of the pharmaceuticals pollutants. Results showed marked synergistic effects by combining individual processes with hydrogen peroxide or Fenton's reagent, being the most important synergy factors those corresponding to the heterogeneous catalytic ozonation and photo-Fenton processes. Taking into account the energy consumption, the mineralization and the synergy factor, the most effective treatments were radio-Fenton oxidation and photo-Fenton oxidation. Optimal conditions for photo-Fenton oxidation were studied in an open channel reactor at bench scale in tap water and in a real matrix from a municipal wastewater treatment plant. Samples were spiked with a mixture of the pharmaceuticals. In both cases 95% degradation within the first 15 minutes was achieved and its mineralization exceeded 55% in three hours.

**Keywords:** Advanced oxidation processes, ozonation, ultrasound, gamma radiation, ultraviolet radiation, pharmaceuticals, paracetamol, ciprofloxacin, wastewaters



**Publicaciones:**

1. Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency. Katia González Labrada, Diana Rosa Alcorta Cuello, Israel Saborit Sanchez, Marise García Batle, Marie-Hélène Manero, Laurie Barthe, Ulises Javier Jáuregui Haza. Journal of Environmental Science and Health, Part A. (2018) <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1530177>
2. Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation. Katia González Labrada, Romain Richard, Caroline Andriantsiferana, Héctor Valdés, Ulises.J. Jáuregui Haza, Marie-Hélène Manero (2018). Environmental Science and Pollution Research. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3559-9>
3. Degradation of paracetamol in aqueous solution: comparison of different UV induced advanced oxidation processes. Katia González-Labrada, Isariebel Quesada Peñate, Filipa Velichkova, Carine Julcour Lebigue, Caroline Andriantsiferana, , Marie-Hélène Manero, Claire Albasi, Ulises Javier Jáuregui Haza. Latin American Applied Research. (2016) Volumen 2 (3) 115-120, ISSN: 0327-0793
4. Improving degradation of paracetamol by integrating gamma radiation and Fenton processes. Germán Cruz González, Iram B. Rivas Ortiz, Katia González Labrada, Manuel Rapado Paneque, Armando Chávez Ardanza, Lauro Nuevas Paz, Ulises J. Jáuregui Haza. Journal of Environmental Science and Health, Part A. (2016) Volume 51 (12), ISSN: 1093-4529. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2016.1198140>
5. Enhancement of Paracetamol Degradation by Sono-Fenton Process. Germán Cruz González, Katia González Labrada, Yanio Milián Rodríguez, Isariebel Quesada Peñate, José A. Colín Luna, Jorge Ramírez Muñoz, Ulises J. Jáuregui Haza. International Journal of Chemical, Material and Environmental Research. (2015), 2 (4): 37-45 ISSN 2410-5945

**Eventos científicos:**

1. Procesos avanzados de oxidación en la remediación ambiental. Degradación de la ciprofloxacina en aguas residuales. Katia González Labrada, Diana Rosa Alcorta Cuello, Michel Manduca Artiles, Ulises Javier Jáuregui Haza, Marie-Helene Manéro, Caroline Andriantsiferana, Romain Richard, Héctor Valdés. **33<sup>th</sup> Latin-American Congress of Chemistry (33-CLAQ). IX Congreso de Ciencias Químicas, Tecnología e Innovación. QUIMICUBA'2018.** La Habana, Cuba, octubre 2018. Póster. **Premio** al mejor póster de la comisión de Medio Ambiente otorgado por American Chemical Society and Chemical & Engineering News.
2. Advanced Oxidation Process as one of the leading “green” technologies for environmental remediation. Ciprofloxacin degradation in wastewater. K. González Labrada, D. R. Alcorta Cuello, M. Manduca Artiles, U.J. Jáuregui Haza, M.H. Manero, C. Andriantsiferana, R. Richard, H. Valdés. **6<sup>th</sup> International Congress on Green Process Engineering**, Toulouse, France, June, 2018. Póster.
3. De la Investigación a la docencia universitaria: Tratamiento de aguas residuales por procesos avanzados de oxidación. Ulises Javier Jáuregui Haza, Germán Cruz González, Katia González Labrada. **11<sup>no</sup> Congreso Internacional Universidad 2018**, La Habana, Cuba, febrero 2018. Presentación oral.
4. La ozonación en la descontaminación de aguas con antibióticos: degradación de la ciprofloxacina. Katia González Labrada, Caroline Andriantsiferana, Marie-Hélène Manero, Ulises Javier Jáuregui Haza. **22 Conferencia de Química**, Santiago de Cuba, Cuba, noviembre 2017. Póster.
5. Degradation of ciprofloxacin in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation with iron oxide supported on zeolite. Katia González Labrada, Romain Richard, Caroline Andriantsiferana, Ulises Javier Jáuregui Haza, Héctor Valdés, Marie Hélène Manero. **10<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering**, Barcelona, Spain, octubre 2017. Presentación oral.
6. Photodegradation of ciprofloxacin in aqueous solution. Katia González Labrada, Diana Alcorta Cuello, Carine Julcour Lebigue, Caroline Andriantsiferana, Marie-Hélène Manero, Ulises Javier Jáuregui Haza. **9<sup>th</sup> European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis**. Environmental Applications (SPEA) Strasbourg, France, junio 2016. Póster.
7. Degradation of ciprofloxacin in polluted waters by high frequency ultrasound and photolysis. Katia González Labrada, Diana Alcorta, Carine Julcour Lebigue, Caroline

Andriantsiferana, Marie-Hélène Manero, Ulises Javier Jáuregui Haza. **VI SIQ 2016 IV Simposio Internacional de Seguridad Tecnológica y Ambiental**. Simposio Internacional de Química. Cayo Santa María, Cuba, junio 2016. Presentación oral.

8. El ultrasonido de alta frecuencia y la fotólisis en la descontaminación de aguas con fármacos: degradación de la ciprofloxacina y paracetamol. K González, D R Alcorta, I Saborit, U Jáuregui, M García Batle, M-H Manero. **20<sup>th</sup> General Meeting and Biennial Conference Guadeloupe**, Guadeloupe, noviembre 2016. Presentación oral.

9. El ultrasonido de alta frecuencia y la fotólisis en la descontaminación de aguas con fármacos: degradación de la ciprofloxacina y el paracetamol. Katia González Labrada, Germán Cruz González, Diana Rosa Alcorta Cuello, Diana Cano Riverón, Israel Saborit, Marice García, Michel Manduca Artilles, Isariebel Quesada Peñate, Marie-Hélène Manero, Carine Julcour Lebige, Ulises Javier Jáuregui Haza. **18<sup>va</sup> Convención científica de Ingeniería y Arquitectura, SUIMA 2016**. Palacio de las Convenciones, noviembre de 2016. Póster.

10. La ozonación en la descontaminación de aguas con antibióticos: degradación de la ciprofloxacina. Katia González Labrada, Marie-Hélène Manero, Caroline Andriantsiferana, Ulises Javier Jáuregui Haza. **3<sup>er</sup> Congreso de Investigación-Desarrollo e Innovación Tecnológica de la Industria BioFarmacéutica**. Palacio de Congresos de La Habana, CUBA, diciembre 2016. Póster.

11. El ultrasonido de alta frecuencia en la descontaminación de aguas con antibióticos: degradación de la ciprofloxacina. Katia González Labrada, Diana Rosa Alcorta Cuello, Israel Saborit Sánchez, Marisé García Batle, Marie-Hélène Manero, Ulises Javier Jáuregui Haza. **16<sup>to</sup> Congreso Científico Internacional del Centro Nacional de Investigaciones Científicas**, La Habana, Cuba, junio 2015. Presentación oral.

12. Degradation of paracetamol in aqueous solution: comparison of different UV induced advanced oxidation processes. Katia González Labrada, Isariebel Quesada Peñate, Filipa Velichkova, Carine Julcour Lebigue, Caroline Andriantsiferana, Marie-Hélène Manero, Ulises Javier Jáuregui Haza. **10<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering**, Nice, France, septiembre, 2015. Póster.

13. El ultrasonido de alta frecuencia y la fotólisis en la descontaminación de aguas con antibióticos: degradación de la ciprofloxacina. Katia González Labrada, Diana Rosa Alcorta Cuello, Israel Saborit Sánchez, Marisé García Batle, Marie-Hélène Manero,

Ulises Javier Jáuregui-Haza. **IX Congreso de Ciencias Químicas, Tecnología e Innovación**. QUIMICUBA'2015. La Habana, Cuba, octubre 2015. Presentación oral.

14. El ultrasonido de alta frecuencia y la fotólisis en la descontaminación de aguas con fármacos: degradación de la ciprofloxacina y el paracetamol. Katia González Labrada, Diana Rosa Alcorta Cuello, Israel Saborit Sánchez, Marisé García Batle, Marie-Hélène Manero, Ulises Javier Jáuregui-Haza. **2<sup>do</sup> Congreso De Investigación, Desarrollo e Innovación Tecnológica de la Industria Farmacéutica**, IDIFARMA, La Habana, Cuba, diciembre, 2015. Póster.

15. Degradación del paracetamol en aguas residuales por radiación gamma. Germán Cruz González, Katia González Labrada, Iram Rivas Ortiz, Manuel Rapado Paneque, Armando Chávez, Lauro Nuevas Paz, Ulises Javier Jáuregui Haza. **17<sup>ma</sup> Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura, La Habana, Cuba, noviembre**, La Habana, Cuba, noviembre 2014. Póster

## ÍNDICE

Nomenclatura y acrónimos .....	1
Introducción .....	3
Capítulo I. Marco teórico referencial .....	9
1.1 Contaminación de las aguas con compuestos farmacéuticos .....	9
1.2 Eliminación de compuestos farmacéuticos por tratamientos convencionales .....	12
1.3 Procesos avanzados de oxidación.....	16
1.3.1 Procesos sin aporte de energía .....	18
1.3.2 Procesos con aporte de energía .....	29
1.3.3 Intensificación de los PAOs con la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	48
1.3.4 Influencia de algunos parámetros que influyen en la eficiencia de los PAOs .....	48
1.3.5 Algunas consideraciones técnico-económicas sobre la introducción de los PAOs en la industria.....	50
1.3.6 Consideraciones finales.....	52
Capítulo 2. Materiales y métodos .....	52
2.1 Estrategia de investigación .....	52
2.2 Reactivos.....	53
2.3 Equipamiento y modo operatorio .....	55
2.3.1 Reacción Fenton homogénea.....	55
2.3.2 Procesos de ozonización .....	56
2.3.3 Procesos con radiación ultrasónica.....	59
2.3.4 Procesos con radiación gamma .....	63
2.3.5 Procesos con radiación ultravioleta.....	66
2.4 Métodos analíticos.....	69
2.4.1 Cromatografía líquida de alta resolución.....	69
2.4.2 Carbono orgánico total.....	70
2.4.3 Determinación del ozono disuelto en agua .....	71
2.4.4 Análisis del agua residual real .....	71
2.4.5 Análisis estadístico de los resultados.....	72
2.5 Evaluación de la eficiencia energética de cada proceso .....	72

Capítulo 3. Resultados y discusión.....	74
3.1 Procesos sin aporte de energía externa .....	74
3.1.1 Reacción Fenton.....	74
3.1.1.2 Conclusiones parciales .....	76
3.1.2 Procesos de ozonización .....	76
3.1.2.1 Influencia de la concentración de ozono .....	76
3.1.2.2 Influencia del pH de la disolución.....	77
3.1.2.3 Combinación del ozono con el peróxido de hidrógeno .....	80
3.1.2.4 Ozonización catalítica homogénea y heterogénea .....	81
3.1.2.5 Conclusiones parciales .....	90
3.2 Procesos con aporte de energía externa .....	91
3.2.1 Radiación ultrasónica .....	91
3.2.1.1 Influencia de algunos parámetros físicos en el proceso de ultrasonido .....	91
3.2.1.2 Intensificación de la sonólisis con la adición de peróxido de hidrógeno .....	98
3.2.1.3 Intensificación de la degradación ultrasónica con el reactivo Fenton .....	100
3.2.1.4 Conclusiones parciales .....	106
3.2.2 Radiación gamma.....	106
3.2.2.1 Influencia de la concentración inicial .....	106
3.2.2.2 Influencia del pH de la disolución.....	108
3.2.2.3 Influencia de la dosis absorbida.....	110
3.2.2.4 Intensificación de la degradación radiolítica con la adición de peróxido de hidrógeno .....	113
3.2.2.5 Intensificación de la degradación radiolítica con el reactivo Fenton .....	115
3.2.2.6 Conclusiones parciales .....	120
3.2.3 Radiación ultravioleta .....	121
3.2.3.1 Influencia del pH de la disolución.....	121
3.2.3.2 Intensificación de la degradación fotolítica con la adición de peróxido de hidrógeno .....	123
3.2.3.3 Intensificación de la degradación fotolítica con el reactivo Fenton .....	124
3.2.3.4 Conclusiones parciales .....	128

3.3 Comparación de los procesos avanzados de oxidación en estudio .....	129
3.3.1 Conclusiones parciales .....	133
3.4 Estudio de factibilidad.....	133
3.4.1 Estudio del proceso foto-Fenton a escala de banco con radiación solar .....	133
3.4.2 Estudio de la eliminación del hierro residual en el proceso foto-Fenton .....	137
3.4.3 Conclusiones parciales .....	138
Conclusiones .....	139
Recomendaciones .....	141
Referencias bibliográficas.....	142
Anexos .....	169
Anexo A. Lugar de muestreo de las aguas residuales .....	169
Anexo B. Instalaciones experimentales .....	170
Anexo C. Tablas.....	173
Anexo D. Figuras.....	187
Anexo E. Análisis estadísticos.....	192
Anexo F. Versión en inglés.....	201
Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation.....	201
Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency.....	222
Enhancement of paracetamol degradation by sono-Fenton process.....	244
Improving degradation of paracetamol by integrating gamma radiation and Fenton processes .....	262
Degradation of paracetamol in aqueous solution: comparison of different uv induced advanced oxidation processes.....	278

### **Nomenclatura y acrónimos**

c; c <sub>0</sub>	Concentración o concentración inicial (g L <sup>-1</sup> , mg L <sup>-1</sup> , ng L <sup>-1</sup> , µg L <sup>-1</sup> , mol L <sup>-1</sup> , mmol L <sup>-1</sup> )
COT	Carbono Orgánico Total (mg L <sup>-1</sup> )
D	Dosis (kGy, Gy )
DBO	o Demanda Bioquímica de Oxígeno o Demanda Bioquímica de Oxígeno a los cinco días (mg L <sup>-1</sup> )
DBO <sub>5</sub>	
DQO	Demanda Química de Oxígeno (mg L <sup>-1</sup> )
EE/O	Energía Eléctrica por Orden de Magnitud (kWh L <sup>-1</sup> )
F	Frecuencia ultrasónica (kHz, MHz)
I	Intensidad ultrasonora (W cm <sup>-2</sup> )
k	Constante cinética (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
P	Potencia (W)
pK <sub>a</sub>	Constante de disociación ácida
pH <sub>pzc</sub>	pH del punto de carga cero
S <sub>BET</sub>	Superficie específica de la zeolita calculada por el método BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
t	Tiempo (horas, minutos o segundos)
T	Temperatura (°C)
TD	Tasa de Dosis (kGy h <sup>-1</sup> )
R	Variación entre las concentraciones iniciales y finales
Q <sub>g</sub>	Flujo gaseoso (L min <sup>-1</sup> )
v <sub>agit</sub>	Velocidad de agitación (min <sup>-1</sup> )
V	Volumen (L, mL,)
CIP	Ciprofloxacina
PAR	Paracetamol
R <sup>2</sup>	Coeficiente de regresión
λ	Longitud de onda (nm)
ρ	Densidad potenciométrica (W L <sup>-1</sup> )
φ	Rendimiento cuántico
γ	Radiación gamma
LBP	Lámpara de Baja Presión
LMP	Lámpara de Media Presión
FS	Factor de Sinergia



## **NOMENCLATURA**

---

HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
N <sub>A</sub>	Número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ )
NC	Norma cubana
O <sub>3</sub>	Ozono
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
US	Ultrasonido
UV	Ultravioleta

### Introducción

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente. El alarmante deterioro que ha sufrido el agua, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico, y del uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación es uno de los principales problemas medioambientales que afecta la existencia de nuestra especie. Grandes cantidades de sustancias biológicamente activas, usadas en la medicina, la industria y la agricultura, se han vertido al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. Además de la contaminación del agua, hay que añadir la escasez, aspecto que adquiere proporciones impresionantes a causa del cambio climático y la creciente desertificación que está sufriendo el planeta. El desarrollo acelerado de la industria y de la sociedad moderna provoca una generación cada vez mayor de residuales líquidos con la presencia de compuestos altamente tóxicos y poco biodegradables ([Graham et al., 2011](#); [Rivera et al., 2013](#); [Kanakajaru et al., 2018](#)). La aparición de los denominados “contaminantes emergentes” (fármacos, plaguicidas, entre otros) genera un problema adicional debido a la escasa información disponible sobre sus efectos en el medio ambiente o sus interferencias en los procesos biológicos ([Klavarioti et al., 2009](#); [Escher et al., 2011](#); [Bagheri et al., 2016](#)). Esta situación representa un problema para los procesos biológicos, que son los más utilizados tradicionalmente en el tratamiento de aguas contaminadas, afectando su eficiencia.

La presencia de compuestos farmacéuticos en aguas y aguas residuales se ha reportado en la última década ([Quesada et al., 2009](#); [Graham et al., 2011](#); [McArdell et al., 2011](#); [Sim et al., 2011](#); [Rivera et al., 2013](#); [Larsson, 2014](#); [Taylor y Senac, 2014](#); [Kanakajaru et al., 2018](#)). La mayoría de estos estudios de forma general arriba a conclusiones similares:

- Los fármacos actualmente pueden detectarse en concentraciones de hasta  $\text{ng L}^{-1}$  en la mayoría de las aguas superficiales, debido al rápido desarrollo de sistemas analíticos e instrumentación altamente sensibles que permiten su detección. Esto significa que en el siglo XXI ya se reportan un gran número de sustancias en el medio acuático que anteriormente, a pesar de estar presentes en los cuerpos de agua, no eran detectables.
- La principal ruta de entrada al medioambiente de los fármacos es mediante la excreción humana y animal, así como las descargas y disposición final inadecuada

que se la da a los productos ya expirados, por tanto, su ingreso al entorno es de forma semi-continua desde múltiples fuentes puntuales.

- Las concentraciones de estas sustancias son tales que son impredecibles las consecuencias adversas y los impactos agudos que pueden tener sobre los seres vivos y el medio ambiente.

Muchas de estas sustancias son persistentes y escapan a los tratamientos convencionales de aguas residuales difundiéndose en el medio ambiente ([Carballa et al., 2004](#); [Tauxe et al., 2005](#); [Ziylan e Ince, 2011](#)). Algunos de estos compuestos como antibióticos, agentes antitumorales y analgésicos, no son biodegradables. En la actualidad existe una gran preocupación en la comunidad científica por el impacto de estos fármacos en la salud del hombre y en el medio ambiente, no solamente por su alta toxicidad sino también por ser compuestos genotóxicos y mutagénicos ([Kümmerer, 2009](#); [Kümmerer, 2010](#); [Ziylan e Ince, 2011](#)).

Uno de los fármacos más ampliamente reportado es el N-acetil-4-aminofenol conocido también como acetaminofén o paracetamol (PAR) en concentraciones entre 6-65  $\mu\text{g L}^{-1}$ , producto analgésico y presente en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento, ríos y lodos ([Kolpin et al., 2002](#); [Bound y Voulvoulis, 2006](#); [Gómez et al., 2006](#); [Thomas et al., 2007](#); [Yang et al., 2008](#); [Quesada et al., 2009a](#); [Gibson et al., 2010](#)). El PAR, según estudios a nivel de laboratorio y en plantas de tratamiento, es biodegradable ([Joss et al., 2006](#); [Yu et al., 2006](#); [Kim et al., 2007](#)), sin embargo, la frecuencia de vertimiento de este fármaco al medio ambiente es mayor que la velocidad de degradación, convirtiéndolo también en un compuesto persistente. Su paso a través de un tratamiento terciario como la cloración produce subproductos de reacción tóxicos (genotóxicos y mutagénicos) tales como la 1,4 benzoquinona y la imina N-acetil-p-benzoquinona ([Bedner y MacCrehan, 2006](#)). Otro de los fármacos más frecuentemente encontrado es el antibiótico ciprofloxacina (CIP) o ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolin-3-carboxílico. Su presencia se reporta en efluentes de hospitales y aguas superficiales en concentraciones de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$ , (mayor valor reportado: 6,5  $\text{mg L}^{-1}$ ) ([Larsson, 2014](#); [Vieno 2007](#); [Watkinson et al., 2007](#); [Martins, 2008](#); [An et al., 2010](#); [Hughes et al., 2012](#); [Chang et al., 2016](#); [Jiu et al., 2016](#); [Li et al., 2016](#)). Estudios realizados demuestran que niveles bajos de antibióticos en los ambientes acuáticos provocan bio-acumulación, lo cual es preocupante por la posibilidad de desarrollar mecanismos de resistencia en los microorganismos presentes en los lodos y el agua.

Ya se ha mencionado que la mayoría de las plantas de tratamiento de residuales no están diseñadas para eliminar este tipo de contaminantes, lo cual posibilita la entrada de los mismos a los medios acuáticos ([Carballa et al., 2004](#)). Actualmente, para reducir drásticamente la carga de compuestos farmacéuticos en los efluentes se aplican tratamientos novedosos, como son los procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales han demostrado ser muy efectivos con este propósito ([Klavarioti et al., 2009](#); [Rosal et al., 2008](#); [Ziylan e Ince, 2011](#); [Li et al., 2012](#)). Estos procesos se pueden utilizar lo mismo como un tratamiento terciario, después de un tratamiento biológico (secundario), o como pretratamiento para aumentar la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos. La mayoría de los PAOs se pueden aplicar a la remediación y detoxificación de aguas, generalmente en pequeña o mediana escala. Estos métodos se usan solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus ([Domènech et al., 2001](#)). Los PAOs se basan en procesos físico-químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes ([Andreozzi et al., 1999](#); [Andreozzi et al., 2004](#); [Ikehata et al., 2006](#)). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores quienes definieron los mismos como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) con un potencial de oxidación de 2,8 V ([Glaze et al., 1987](#)). Estos radicales son más potentes que los agentes químicos tradicionales y se caracterizan por su poca selectividad, lo que representa una ventaja para un oxidante que debe ser usado en el tratamiento de aguas residuales. Se pueden generar por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, por la combinación de la ozonización con materiales adsorbentes como carbones activos o zeolitas, o bien en condiciones básicas y poseen una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica ([Merle et al., 2010](#); [Merle et al., 2010a](#); [Aboussaoud et al., 2014](#)). La descomposición total de los contaminantes conlleva a la formación de dióxido de carbono y agua y la descomposición parcial conlleva además a la formación de subproductos orgánicos e inorgánicos. Estas nuevas tecnologías cuando se aplican de la manera correcta brindan la oportunidad de eliminar una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios ([Oller et al., 2011](#); [Rivera et al., 2013](#); [Boczka y Fernández, 2017](#); [Tayo et al., 2018](#)). Entre los PAOs que se estudian para el tratamiento de residuales se encuentran la ozonización, la radiación gamma, el ultrasonido (US) y la radiación ultravioleta (UV), que clasifican entre los procesos homogéneos. Otros como la fotocatalisis heterogénea y otras técnicas avanzadas,

recurren además a oxidantes químicos y catalizadores que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. Algunos ejemplos de la combinación de estos procesos son UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (Fe<sup>3+</sup>), (US)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>) y UV/TiO<sub>2</sub> ([Andreozzi et al., 2004](#); [Bedoui et al., 2011](#); [Benítez et al., 2011](#); [Bagal y Gogate, 2014](#)). La eficiencia de los PAOs depende de la generación de estos radicales libres y del tiempo de contacto entre estos y el compuesto orgánico ([Gogate y Pandit, 2004](#)).

Las principales ventajas de los PAOs son su flexibilidad frente a las variaciones de la calidad del afluente, así como las pequeñas dimensiones del equipamiento. Sin embargo, su principal desventaja y la causa de su limitada introducción en la industria es su costo de operación ([Mahamuni y Adewuyi, 2010](#)). La variedad de estos procesos puede generar confusión respecto a sus potencialidades de uso práctico y respecto a cómo escoger la técnica más adecuada para una aplicación específica. La elección de la técnica debe hacerse sobre la base de su efectividad y de su costo. La efectividad de cada una de las técnicas depende de la naturaleza de los contaminantes a destruir, y el costo está fuertemente determinado por el equipamiento necesario, la energía requerida, y la posible necesidad de tratamientos posteriores para eliminar las sustancias empleadas en el proceso. De ahí el interés de minimizar el uso de reactivos químicos (para simplificar el post-tratamiento) y de recurrir a la energía solar en los procesos fotoquímicos (para disminuir los costos energéticos). Dentro de los reactivos químicos, las ventajas de usar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante por ejemplo son claras, ya que es de bajo costo, fácil de manejar y no genera sustancias que deban eliminarse posteriormente. Por otra parte, el empleo de otros reactivos catalizadores como el Fe(II) que es abundante y no tóxico; y el TiO<sub>2</sub> que es químicamente estable, de baja toxicidad y de bajo costo comparado con otros catalizadores, ha sido de interés en los últimos años ([Domènech et al., 2001](#); [Torres et al., 2010](#)).

Por lo antes mencionado, el presente trabajo aborda el siguiente **problema científico**: las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales y la purificación de aguas que contienen compuestos farmacéuticos no garantizan la degradación de estos últimos, lo que conlleva a la contaminación de cuerpos receptores de aguas.

El **objeto de estudio** se centró en las tecnologías para el tratamiento y purificación de aguas contaminadas con fármacos y como **campo de acción** el tratamiento y purificación de aguas contaminadas con ciprofloxacina y paracetamol por procedimientos avanzados de oxidación y su combinación con agentes oxidantes y catalizadores. En correspondencia con los elementos señalados, se plantea como **hipótesis** de la investigación: la utilización de los procesos avanzados de oxidación (ozonización, US, radiaciones ultravioletas y gamma) y su combinación con agentes oxidantes y catalizadores (peróxido de hidrógeno, el reactivo Fenton y zeolita) puede mejorar el tratamiento de las aguas residuales y aguas contaminadas con fármacos a través de una mayor mineralización de los contaminantes.

Se plantea como **objetivo general**: proponer la mejor alternativa técnica basada en el empleo de los procesos avanzados de oxidación y su posible intensificación con agentes oxidantes para mejorar la degradación total y mineralización parcial en el tratamiento de residuales líquidos contaminados con CIP y PAR.

Para dar cumplimiento al objetivo general es necesario alcanzar los siguientes objetivos específicos:

1. Evaluar el empleo de la ozonización homogénea y heterogénea y su combinación con agentes oxidantes en la degradación de la CIP en medio acuoso.
2. Evaluar el empleo del US y su combinación con agentes oxidantes en la degradación del PAR y la CIP en medio acuoso.
3. Evaluar el empleo de la radiación gamma y su combinación con agentes oxidantes en la degradación del PAR y la CIP en medio acuoso.
4. Evaluar el empleo de la radiación UV/solar y su combinación con agentes oxidantes en la degradación del PAR y la CIP en medio acuoso y agua residual real.
5. Evaluar la factibilidad técnica de las tecnologías estudiadas y su posible combinación con otros procesos convencionales.

Novedad científica:

Por primera vez se realizó un estudio integral y comparativo de varios PAOs en la degradación de dos fármacos, el PAR y la CIP en soluciones sintéticas y reales. La intensificación de los procesos avanzados de oxidación estudiados (ozonización, US,

## ***INTRODUCCIÓN***

---

radiaciones ultravioletas y gamma) y su combinación con agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno, reactivo Fenton y zeolita) mejoró el tratamiento de las aguas residuales y aguas contaminadas con estos fármacos. Un proceso secuencial de dos pasos, compuesto por una ozonización de corto tiempo seguida de una ozonización catalítica heterogénea, podría ser un PAO esperanzador para la eliminación de moléculas complejas no biodegradables de gran tamaño y masa molecular elevada.

# CAPÍTULO I

## MARCO TEÓRICO REFERENCIAL



## Capítulo I. Marco teórico referencial

### 1.1 Contaminación de las aguas con compuestos farmacéuticos

La calidad del agua potable es una cuestión que preocupa a todos los países del mundo, en desarrollo y desarrollados, por su repercusión en la salud de la población y los ecosistemas. Los agentes infecciosos, los productos químicos tóxicos y la contaminación radiológica son factores de riesgo. Los productos farmacéuticos se consumen en grandes cantidades a nivel mundial. Estas sustancias se diseñan para que sean estables por un período de tiempo determinado. Desafortunadamente, esta estabilidad significa que estas sustancias activas también persisten fuera del cuerpo humano, lo cual puede crear problemas ambientales ([Rivera et al., 2013](#)).

La incorporación de los productos farmacéuticos al medio ambiente depende de las propiedades físico-químicas del fármaco y de las características del medio receptor ([Quesada et al., 2009](#)). Actualmente se reporta por varios autores la presencia de antibióticos, hormonas, analgésicos, tranquilizantes y productos de la quimioterapia en aguas superficiales, en aguas subterráneas e incluso en el agua potable ([Cardoso et al., 2014](#); [Taylor y Senac, 2014](#); [Godoy et al., 2015](#)). La contaminación por fármacos proviene principalmente de las excreciones humana y animal, de las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, de la industria farmacéutica, de los hospitales y de la disposición inadecuada de estos productos en los sistemas de tratamientos ([Quesada et al., 2009](#)). La figura 1 muestra las principales rutas a través de las cuales los medicamentos pueden alcanzar el medio ambiente.

Una revisión de la bibliografía muestra algunos fármacos detectados en los efluentes de las plantas de tratamiento de los hospitales, las industrias productoras de ellos y en diferentes cuerpos de agua (Tabla 1) ([Göbel et al., 2005](#); [Bound y Voulvoulis, 2006](#); [Gómez et al., 2006](#); [Kinney et al., 2006](#); [Lishman et al., 2006](#); [Thomas et al., 2007](#); [Peng et al., 2008](#); [Spongberg y Witter, 2008](#); [Tamtam et al., 2008](#); [Ibson et al., 2010](#); [Raham et al., 2010](#); [Santos et al., 2010](#); [Bertin et al., 2011](#); [Metcalf et al., 2011](#); [Spongberg et al., 2011](#)). Dentro de estos los analgésicos y antibióticos son de los más frecuentemente reportados. Los analgésicos constituyen una de las familias de fármacos de mayor consumo mundial y son considerados los de mayor automedicación; el diclofenaco, el ácido salicílico, el naproxeno, el ibuprofeno y el acetaminofén se reportaron presentes en aguas residuales y en aguas residuales hospitalarias.

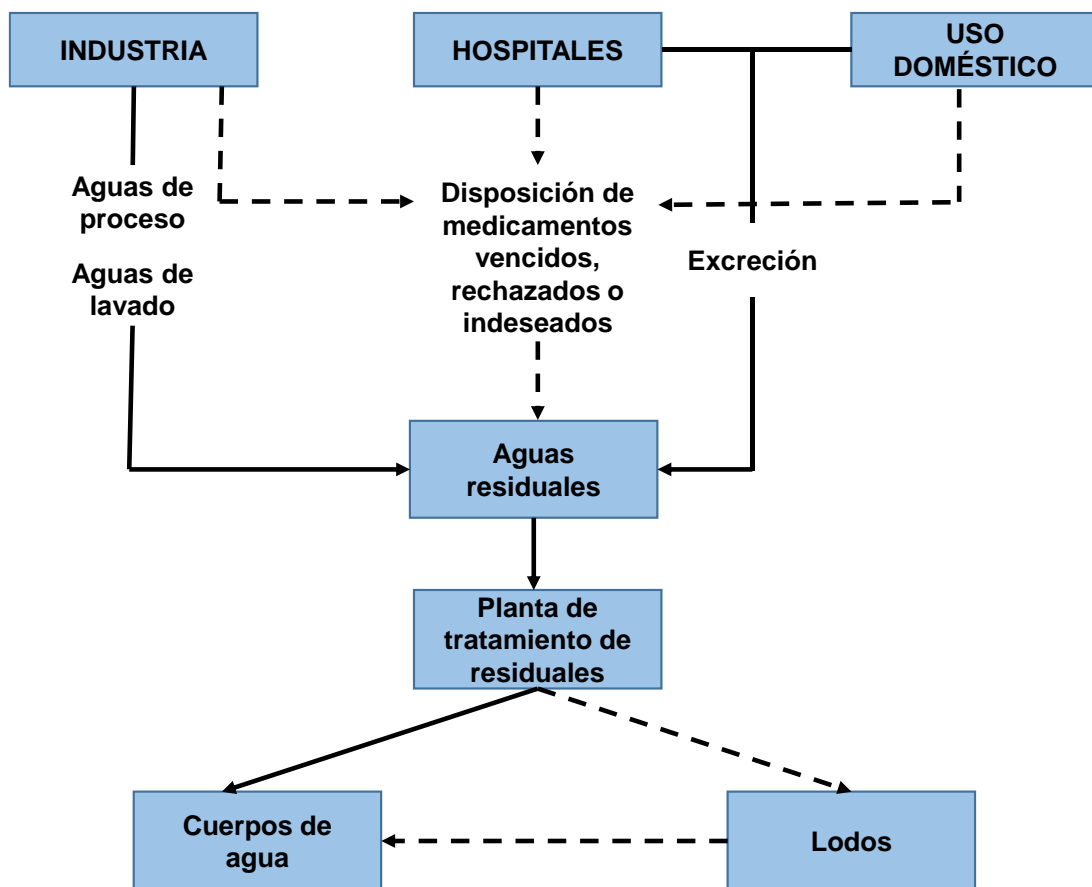


Figura 1. Principales rutas de entrada de los productos farmacéuticos a las aguas residuales y al medio ambiente. —————> Flujo primario. - - - - -> Flujo secundario

Otro grupo importante de fármacos encontrados son los antibióticos, los cuales son de amplio uso en el mundo; su efecto contra microorganismos patógenos en animales y humanos, así como su uso para la preservación de alimentos y piensos, ha incrementado su producción y consumo, originando grandes descargas sobre los cuerpos de agua con manifestaciones de resistencia microbiana en las zonas de estudio.

La resistencia microbiana está determinada por la expresión de genes que codifican proteínas facultadas de la expulsión del antibiótico hacia el exterior celular, síntesis enzimática y alteraciones de su blanco terapéutico ([Lambert, 2005](#); [Wright, 2005](#)). De igual forma se reportan residuos de antibióticos en el ambiente y su implicación en los mecanismos de defensa propios de los organismos vivos. Anualmente se reportan nuevas investigaciones sobre la presencia de compuestos farmacéuticos en el medio ambiente, lo que indica que se debe continuar trabajando en la determinación de estos productos en aguas residuales, cuerpos de agua y agua potable. Desarrollar este

monitoreo es una tarea difícil debido al gran número de fármacos y metabolitos que existen con diferentes estructuras químicas y propiedades físico-químicas ([McArdell et al., 2011](#)).

Tabla 1. Presencia de medicamentos en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos

<b>País</b>	<b>Fármacos</b>	<b>Fuente</b>
Alemania	Sulfapiridina, sulfametoxazol, trimetoprin, azitromicina, claritromicina, roxitromicina	Lodos
EE. UU.	Carbamazepina, difenhidramina, fluoxetina	Lodos
China	Estrona, 17 $\alpha$ -estradiol, 17 $\beta$ -estradiol, estriol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, mestranol, ácido salicílico, ácido clofíbrico, ibuprofeno, naproxeno, genfibrozil, 5 $\beta$ -coprostanol	Ríos
Francia	Ornidazol, sulfametoxazol, sulfametacina, ácidos pipemídico, oxolínico y nalidíxico, norfloxacino, ofloxacino, CIP, flumequina	Ríos
Corea	PAR, iopromida, naproxeno, ibuprofeno, cafeína, carbamazepina	Ríos
Inglaterra	Ibuprofeno, PAR, salbutamol, ácido mefenámico	Ríos y efluentes de una planta de tratamiento
Canadá	Ácido salicílico, ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco, indometacina, fenoprofeno, ácido clofíbrico, estradiol, estrona	Efluentes de plantas de tratamiento
España	Metronidazol, ranitidina, codeína, trimetoprima, atenolol, eritromicina, paroxetina, propranolol, carbamazepina, fluoxetina, ketorolaco, PAR, ibuprofeno, diclofenaco,	Efluente hospitalario
Noruega	PAR, metoprolol, diclofenaco, ibuprofeno, 17 $\beta$ -estradiol, estriol, estrona, trimetoprima, CIP, sulfametoxazol, tetraciclina	Efluentes hospitalarios y de plantas de tratamiento
España	Diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, carbamazepina, cafeína	Afluentes y efluentes de plantas de tratamiento
EE. UU.	Cafeína, carbamazepina, clortetraciclina, cimetidina, CIP, claritromicina, clindamicina, ácido clofíbrico, cotinina, diclofenaco, diltiazem, gemfibrozil, ácido	Afluente, efluente y lodos de una

## MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

	salicílico, sulfadimetoxina, sulfametazina, sulfametiazol, sulfametoxazol, sulfatiazol, sulfisoxazol, tetraciclina	planta de tratamiento
Australia	PAR, carbamazepina, ácido clofíbrico, diclofenaco, gemfibrozil, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, primidona, fenitoína, ácido salicílico	Afluentes y efluentes de plantas de tratamiento
Cuba	Ampicilina, penicilina, tetraciclina	Río
Costa Rica	Ácido salicílico, carbamazepina, cimetidina, CIP, claritromicina, clindamicina, diclofenaco, doxiciclina, gemfibrozilo, ibuprofeno, indometacina, ketoprofeno, lincomicina, norfloxacin, ofloxacin, oxacilina, sulfatiazol, oxitetraciclina, PAR, paraxantina,	Agua superficial y costera
Chile	Estrona, 17 $\beta$ -estradiol, estriol, 17 $\alpha$ -ethinilestradiol	Sedimento costero
	Atenolol, atorvastatina, atrazina, carbamazepina, fluoxetina, lincomicina, norfluoxetina, sertralina, sulfametoxazol, trimetoprima, venlafaxina	Agua residual afluyente y efluente de plantas de tratamiento
México	Carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno	Agua residual
	Carbamazepina, ibuprofeno, naproxeno	Suelos

Investigaciones recientes desarrolladas en Cuba demuestran la existencia de antibióticos en el Río Almendares, receptor de diferentes fuentes de residuales como los domésticos, la industria farmacéutica y los lixiviados del vertedero de calle 100, que son tratados de forma ineficiente ([Graham et al., 2011](#)). Estos trabajos reportan niveles significativos de ampicilina y menos significativos de penicilina y tetraciclina, aunque en dos órdenes de magnitud más bajos que las dosis terapéuticas típicas, lo cual es preocupante por la posibilidad de desarrollar mecanismos de resistencia en los microorganismos presentes en los lodos y el agua. La información presentada anteriormente evidencia que la presencia de fármacos en el medio ambiente es un problema actual. Aunque la mayor parte de estas investigaciones provienen de los países desarrollados, que cuentan con los recursos necesarios para realizarlas, la contaminación existe también en los países en vías de desarrollo.

### 1.2 Eliminación de compuestos farmacéuticos por tratamientos convencionales

Diferentes estudios brindan una caracterización detallada del comportamiento de un fármaco antes y después de su paso por una planta de tratamiento convencional de

aguas residuales ([Kujawa et al., 2007](#)). Por lo general estas plantas cuentan con un sistema de tratamiento físico-químico primario, un sistema secundario de tratamiento biológico, formado por lodos activados y un sistema terciario. Los tratamientos primarios son aquellos destinados a la eliminación de sólidos suspendidos y grasas del agua residual. En los secundarios, por su parte, el residual se somete a un tratamiento más profundo; son procesos biológicos cuyo objetivo es la eliminación de la materia orgánica disuelta. Mediante los tratamientos terciarios se logra adecuar el efluente del tratamiento secundario para su vertimiento final o reutilización y tienen como fin la eliminación de los microorganismos peligrosos presentes en el agua residual, entre ellos se encuentran la cloración ([Menéndez y Pérez, 2007](#)). Los sistemas biológicos convencionales presentan cierta ineficiencia para eliminar sustancias tóxicas y/o recalcitrantes, además, la existencia de una legislación más rigurosa respecto al control de la contaminación fomenta la necesidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamiento. Estas plantas convencionales tienen una capacidad limitada para eliminar los compuestos farmacéuticos de las aguas residuales urbanas. Muchos de estos compuestos no pueden ser metabolizados por los microorganismos e incluso pueden producir su inactivación ([Rivera et al., 2013](#)). Investigaciones realizadas en este sentido confirman lo anteriormente planteado. La tabla 2 muestra las concentraciones detectadas de diferentes fármacos en los afluentes y efluentes de varias plantas convencionales de tratamiento. Kujawa y colaboradores reportan bajos porcentos de eliminación para ciertos productos como el diclofenaco, naproxeno, atenolol, sulfametoxazol o la carbamazepina ([Kujawa et al., 2007](#)), mientras otros como el PAR, metropolol, diclofenaco, ibuprofeno, trimetoprima, CIP, estrona, sulfametoxazol, oxitetraciclina, doxiciclina y la ifosfamida se pueden eliminar sólo parcialmente ([Thomas et al., 2007](#); [McArdell et al., 2011](#)).

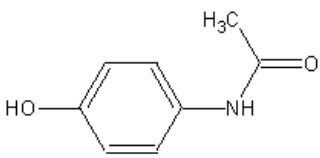
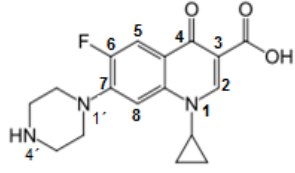
Tabla 2. Concentraciones de fármacos detectados en afluentes y efluentes de diferentes plantas de tratamiento ([Petrović et al., 2005](#); [Thomas et al., 2007](#))

<b>Tipos de compuestos farmacéuticos</b>	<b>Fármaco detectado</b>	<b>Afluente (ng L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Efluente (ng L<sup>-1</sup>)</b>
Analgésicos y antiinflamatorios	Ketoprofeno	451	318
	Naproxeno	108	99
	Ibuprofeno	516	266
	Diclofenaco	250	215
	PAR	10194	2102
Hipolipemiantes	Benzafibrato	23	10
	Clofibrato	72	18
Antiepilépticos	Carbamazepina	420	410
Antiácidos	Ranitidina	188	135
Antibióticos	Azitromicina	152	96
	Metronidazol	80	43
	Sulfametoxazol	590	390
	CIP	1480	139
	Trimetropima	1172	290
β-bloqueadores	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propanolol	290	168

Dentro del grupo de los analgésicos, el PAR es frecuentemente utilizado solo o en combinación con otros fármacos para el alivio de la fiebre, dolores de cabeza y otros. Se metaboliza en el hígado y se excreta en la orina; de ahí que la mayor fuente de contaminación por este fármaco en aguas superficiales provenga de las plantas de tratamiento de residuales. Este fármaco, según estudios a nivel de laboratorio y en plantas de tratamiento, es biodegradable, aunque muy lentamente ([Joss et al., 2006](#); [Kim et al., 2007](#)). Algunos metabolitos del PAR son hepatotóxicos, como la imina N-acetil-p-benzoquinona ([Ziylan e Ince, 2011](#)) y su paso a través de un tratamiento terciario como la cloración produce igualmente subproductos de reacción tóxicos (genotóxicos y mutagénicos) tales como la 1,4 benzoquinona y la imina N-acetil-p-benzoquinona ([Bedner y MacCrehan, 2006](#)). La CIP es uno de los antibióticos de amplio espectro más prescritos a nivel mundial y con vías de administración oral, intravenosa, tópica, ótica y ocular. Se ha encontrado en efluentes de hospitales y en aguas superficiales en concentraciones de ng L<sup>-1</sup> a mg L<sup>-1</sup> (mayor valor reportado: 6,5 mg L<sup>-1</sup>) ([Larsson, 2014](#); [Vieno 2007](#); [Watkinson et al., 2007](#); [Martins, 2008](#); [An et al., 2010](#); [Hughes et al., 2012](#);

[Chang et al., 2016](#); [Jiu et al., 2016](#); [Li et al., 2016](#)). La presencia de antibióticos en ambientes acuáticos, aunque a bajas concentraciones, puede representar serias amenazas para el ecosistema y la salud humana ya que pueden desarrollar resistencia en los microorganismos ([Watkinson et al., 2007](#); [An et al., 2010](#); [Jiu et al., 2016](#); [Li et al., 2016](#)). Los fármacos antes mencionados, el PAR y la CIP, serán los fármacos modelos que se estudian en esta tesis por ser representativos en los índices de prescripción y consumo. En la tabla 3 se muestran algunas propiedades físico-químicas de estos fármacos.

Tabla 3. Propiedades físico-químicas del PAR y la CIP. Ka: constante de disociación ácida, Kow: coeficiente de partición octanol/agua

Propiedades	PAR C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	CIP C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> FO <sub>3</sub>	Referencias
Fórmula estructural			<a href="#">(Granberg y Rasmuson, 1999 ; Jones et al., 2002 ; Lin et al., 2004 ; Varanda et al., 2006 ; De Witte et al., 2007)</a>
Solubilidad en agua, g L <sup>-1</sup>	14 (20°C)	30 (20°C)	
pKa	9,5 (fenol)	3,64 (N1); 5,05(N1'); 6,95 (OH); 8,95 (N4')	
Log Kow	0,49	0,28	

Estos fármacos de producción y consumo nacional, poseen una base estructural bencénica similar a la de muchos fármacos presentes en efluentes de plantas de tratamientos. Esto, unido a sus solubilidades en el agua los hace contaminantes de mucho interés para su estudio.

En los últimos 25 años la búsqueda de nuevos sistemas de purificación de aguas se ha intensificado y particularmente en los últimos años se ha prestado una atención especial a los PAOs. Estos procesos son complementos útiles a las técnicas ya existentes como la floculación, precipitación, adsorción, ósmosis inversa, nanofiltración y los procesos biológicos. La aplicación de los PAOs como pre-tratamiento o post-tratamiento de los procesos biológicos son de gran eficiencia en la degradación de una gran variedad de contaminantes ([Domènech et al., 2001](#); [Gogate y Pandit, 2004](#)). Actualmente, para reducir drásticamente la carga de compuestos farmacéuticos en los efluentes se aplican

estos tratamientos novedosos que han demostrado ser muy efectivos con este propósito ([Klavarioti et al., 2009](#); [Rosal et al., 2008](#); [Ziylan e Ince, 2011](#); [Li et al., 2012](#)).

### **1.3 Procesos avanzados de oxidación**

Los PAOs se basan en procesos físico-químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical HO•, con un potencial de oxidación de 2,8 V en cantidades suficientes para producir la purificación del agua ([Glaze et al., 1987](#)). Estos radicales pueden reaccionar con la mayoría de los compuestos orgánicos  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el O<sub>3</sub>. Son más potentes que los agentes químicos tradicionales y se caracterizan por su poca selectividad, lo que representa una ventaja para un oxidante que debe ser usado en el tratamiento de aguas residuales. La descomposición total de los contaminantes conlleva a la formación de dióxido de carbono y agua y la descomposición parcial conlleva además a la formación de subproductos orgánicos e inorgánicos. Estas nuevas tecnologías cuando se aplican de la manera correcta brindan la oportunidad de eliminar una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios ([Oller et al., 2011](#); [Rivera et al., 2013](#); [Boczka y Fernández, 2017](#); [Tayo et al., 2018](#)). La versatilidad de los PAOs se debe al hecho de que existen diferentes formas de generar los radicales HO• y puede escogerse cual utilizar, dependiendo de los requerimientos específicos de cada residual. Los radicales HO• pueden ser generados por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía como el US, la radiación gamma, y también sin aporte de energía, como son la reacción Fenton y la ozonización en diferentes condiciones entre las que están el uso de catalizadores y carbones activados ([Merle et al., 2010](#); [Merle et al., 2010a](#); [Aboussaoud et al., 2014](#); [Serna et al., 2016](#); [Wang y Chu, 2016](#)). La tabla 4 ofrece una clasificación de estos procesos. La principal ventaja de los PAOs es la alta velocidad de oxidación de los contaminantes, generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante. Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición. Son muy útiles para contaminantes refractarios a otros métodos de tratamiento, principalmente los biológicos.



Tabla 4. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación

Procesos	Sin aporte de energía externa	Con aporte de energía externa
<b>Homogéneos</b>	Oxidación con reactivo Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ )	Radiación gamma y peróxido de hidrógeno Radio-Fenton
	Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	US y ozonización ( $O_3/US$ ) US y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2/US$ ) Sono-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/US$ )
	Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ) y ( $O_3/H_2O_2/OH^-$ )	Radiación UV en presencia de ozono ( $O_3/UV$ ) Radiación UV con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2/UV$ ) Radiación UV en presencia de ozono y peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2/UV$ ) Foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )
	<b>Heterogéneos</b>	Reacción Fenton heterogénea
Ozonización catalítica ( $O_3/catalizador$ )		Fotocatálisis heterogénea ( $catalizador/UV$ )

Estos procesos sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb). Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección. Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada. En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración). Sus principales desventajas son los altos costos de tratamiento en algunos casos y las medidas de seguridad que deben tenerse en cuenta debido al uso de sustancias químicas altamente reactivas ( $O_3$ , peróxido de hidrógeno) ([Domènech et al., 2001](#)).

Un inconveniente que tienen estos métodos en su aplicación en aguas residuales es justamente la presencia de la materia orgánica e iones inorgánicos, como los carbonatos, fosfatos, entre otros, que actúan como inhibidores del proceso al reaccionar con estos radicales HO• ([Pignatello, 1992](#), [Villaroel et al., 2014](#); [Tokumura et al., 2016](#)).

### **1.3.1 Procesos sin aporte de energía**

#### **1.3.1.1 Proceso Fenton**

##### **a) Principio y mecanismo de reacción**

Los conocidos ensayos de Henry J.H. Fenton en el año 1894 demostraron que las soluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. La combinación de iones ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se conoce como el reactivo Fenton. Si estos iones ferrosos son reemplazados por iones férricos (Fe<sup>3+</sup>) entonces se conoce como reactivo tipo Fenton (o “Fenton like”, en inglés). El proceso Fenton resulta efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, bifenoles policlorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído ([Teixeira et al., 2005](#)), fármacos como amoxicilina, bezafibrato, PAR y metronidazol ([Shemer et al., 2006](#); [Trovo, 2008](#)). Son muy pocos los compuestos que no reaccionan con este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados ([Bigda, 1995](#)).

Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un reactivo fácil de manipular, accesible comercialmente y estable térmicamente ([Domènech et al., 2001](#)). No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. En el laboratorio, la adición del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores resulta muy caro, y normalmente se usa Fe<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que contiene un 20% de hierro activo ([Teel et al., 2001](#)). El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo ([Bigda, 1995](#)).

La descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por los iones ferrosos y férricos a través de un mecanismo de formación de radicales en medio ácido propuesto por Haber y Weiss está ampliamente aceptada en la literatura ([Domènech et al., 2001](#)). En la reacción Fenton, los radicales HO• se generan por la descomposición catalítica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usando como

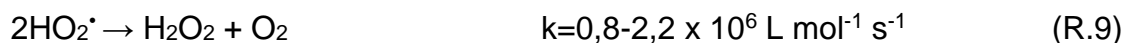
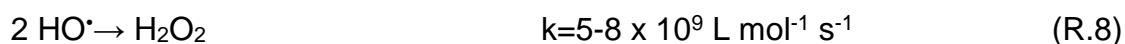
catalizador iones  $\text{Fe}^{2+}$ . La eficiencia de este proceso está estrechamente ligada al pH de la solución, donde el rango óptimo de pH se encuentra entre 2–4 ([Teixeira et al., 2005](#); [Shemer et al., 2006](#); [Badawy et al., 2009](#); [Klavarioti et al., 2009](#); [Jiang et al., 2011](#)). Las ecuaciones (R.1-R.7) representan el conjunto de reacciones de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin la presencia de otros de otras especies químicas que pudieran actuar como interferencias.

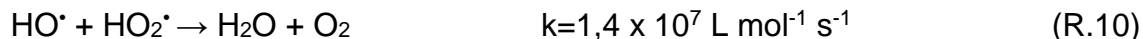


A pH menor que 3, la reacción representada por la ecuación (R.1) es autocatalítica. El ion  $\text{Fe}^{3+}$  descompone el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a través de un mecanismo en cadena (ecuaciones R.4-R.6) ([Pignatello, 1992](#); [Sychev e Isak, 1995](#)):



La regeneración de iones  $\text{Fe}^{2+}$  a partir de iones  $\text{Fe}^{3+}$  (ecuaciones R.4-R.6) es la etapa limitante del proceso catalítico cuando se utilizan bajas concentraciones de hierro. El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de  $\text{HO}^\cdot$ . Sin embargo un exceso de iones  $\text{Fe}^{2+}$ , puede reaccionar con los radicales  $\text{HO}^\cdot$  (ecuación R.2), al igual que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ecuación R.7) o el radical perhidroxilo (ecuación R.10) disminuyendo la concentración de los mismos en la solución ([Domènech et al., 2001](#)). Los radicales formados igualmente pueden combinarse de acuerdo a las ecuaciones siguientes:





## b) Influencia de los parámetros de operación

### Concentración de peróxido de hidrógeno

En presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno, la concentración de iones  $\text{Fe}^{2+}$  es pequeña con relación a la de  $\text{Fe}^{3+}$ , ya que la ecuación R.4 es más lenta que la ecuación R.1 ([Pignatello 1992](#)). Ambos radicales, el  $\text{HO}^\bullet$  y el  $\text{HO}_2^\bullet$  reaccionan indistintamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción del ion ferroso con  $\text{H}_2\text{O}_2$  es alta, y el ion  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a ion  $\text{Fe}^{3+}$ , en segundos o minutos, en exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por esto la reacción Fenton tiene como limitante la regeneración de iones  $\text{Fe}^{2+}$  ya que la velocidad de la reacción (R.1) ( $57\text{-}76 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ([Domènech et al., 2001](#)) es varios órdenes de magnitud mayor que la de la reacción (R.4) ( $k = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) ([Babuponnusami y Muthukumar, 2014](#); [De Laat y Gallard, 1999](#)). Por ello la oxidación por el reactivo Fenton es simplemente un proceso catalizado por  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  ([Domènech et al., 2001](#)).

Aunque la relación estequiométrica molar  $\text{H}_2\text{O}_2$ /substrato teóricamente debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden reaccionar con el radical  $\text{HO}^\bullet$  ([Segura et al., 2015](#)). La relación  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ /compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción ([Domènech et al., 2001](#)). Por lo general la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos aumenta con el aumento de la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta alcanzar un valor óptimo, a partir del cual ésta comienza disminuir. Una concentración muy baja conduce a una reducción de la velocidad de la reacción, y una concentración muy elevada conduce a la reacción de los radicales  $\text{HO}^\bullet$  preferiblemente con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esto se debe a que en exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y con altas concentraciones de  $\text{HO}^\bullet$ , tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los radicales  $\text{HO}^\bullet$  son susceptibles de recombinarse (R.8) o de reaccionar de acuerdo con las reacciones (R.7 y R.10). Estas reacciones consumen  $\text{HO}^\bullet$  disminuyendo así la probabilidad de oxidación.

### Naturaleza y concentración del catalizador

La naturaleza del catalizador y su solubilidad en agua conducen a una reacción Fenton homogénea o heterogénea. Uno de los catalizadores más empleados en la reacción Fenton homogénea es el sulfato de hierro heptahidratado y en la heterogénea diferentes zeolitas dopadas con Fe (II). Con el aumento de la concentración del catalizador utilizado aumenta la velocidad de la reacción y por consiguiente la degradación de los compuestos orgánicos ([Gernjak et al., 2003](#)). Sin embargo este comportamiento no es siempre proporcional y la velocidad se estabiliza para concentraciones elevadas del catalizador. Para cada contaminante existe un valor de concentración de catalizador óptimo y en relación a la concentración del oxidante. Este valor corresponde generalmente a una razón molar  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  entre 10 y 50 ([Duesterberg et al., 2008](#); [Elmolla y Chadhuri, 2009](#); [Dökkanci et al., 2014](#); [Gupta y Garg, 2017](#)). Sin embargo hay valores reportados cerca de 400 cuando se trata de aguas residuales concentradas. Por otra parte, una concentración de catalizador excesiva podría aumentar los costos del proceso debido a la necesidad de disminuir estas concentraciones una vez finalizado el mismo.

### **c) Estado del arte**

La reacción Fenton ha sido ampliamente estudiada en la degradación de un gran número de fármacos. Ejemplos de estudios recientes se resumen en la tabla 5. Como se puede apreciar el proceso Fenton reporta, por una parte, altos porcentos en la degradación de los contaminantes y por otra una mineralización que va a estar en dependencia de la relación oxidante/catalizador empleada.

Tabla 5. Degradación de diferentes fármacos por el proceso Fenton

Fármaco	Condiciones	Resultados
Mitoxantrona ( <a href="#">Cavalcante et al., 2013</a> )	$c_0=0,07 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH=3; $c(\text{FeSO}_4)=0,54 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $c_0(\text{H}_2\text{O}_2)=18,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $T=25^\circ\text{C}$	Degradación del 10% en 140 min. Experimentos espectrofotométricos indicaron la formación de un complejo entre la molécula y el ion $\text{Fe}^{3+}$ .
PAR ( <a href="#">Velichkova, 2014</a> )	$c_0= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH= 2,6; $c(\text{Fe}^{2+})= 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $c(\text{H}_2\text{O}_2)= 28 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $T= 45^\circ\text{C}$ , $t= 5 \text{ h}$	Degradación completa del PAR en los primeros 15 minutos. Una mineralización de un 33% después de 5 h de reacción.
CIP ( <a href="#">Gupta y Garg, 2017</a> )	$c_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH=3; $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})=5-50$ ; $c(\text{H}_2\text{O}_2)=14,42 \text{ mmol L}^{-1}$ ;	Para la mejor condición $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})= 10$ se alcanzó una degradación de un 70% y una mineralización de un 55% en una hora. Se identificaron cinco subproductos de reacción.
Sulfatiazol ( <a href="#">Velásquez et al., 2014</a> )	$c_0=47 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH=3; $c(\text{FeSO}_4)=0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $c_0(\text{H}_2\text{O}_2)=1,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $T=25^\circ\text{C}$	Degradación de un 84% en 8 minutos y mineralización de un 30% en una hora. El ácido oxámico formado como subproducto se mantuvo estable durante toda la reacción.
PAR ( <a href="#">de Luna et al., 2013</a> )	$c_0=5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH=3; $c(\text{FeSO}_4)=0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $c_0(\text{H}_2\text{O}_2)=25 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $T=25^\circ\text{C}$	Degradación mayor de un 90%, no hubo mineralización en 40 minutos de reacción, la misma se incrementó con el aumento de la concentración del reactivo Fenton.
Ibuprofeno ( <a href="#">Sabri et al., 2012</a> )	$c_0=0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH=6,6; $c(\text{FeSO}_4)=1 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $c(\text{Fe}_3\text{O}_4)=1 \text{ g L}^{-1}$ ; $c_0(\text{H}_2\text{O}_2)=1 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $T=20^\circ\text{C}$	Reacción Fenton homogénea: degradación mayor de un 90% en 5 minutos. Reacción Fenton heterogénea: degradación de un 50% en 60 min, La reacción heterogénea fue mucho más lenta que la homogénea.

### 1.3.1.2 Procesos con empleo de ozono

#### a) Principio y mecanismos

El ozono ( $\text{O}_3$ ) es un oxidante poderoso y muy reactivo que se ha utilizado ampliamente en varios procesos industriales, como en la desinfección del agua potable, en el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales, en la eliminación de color,

en la síntesis de productos químicos, en la medicina, entre otros. El O<sub>3</sub> es un gas inestable a temperatura y presión normal que presenta un olor característico. Puede generarse a partir del aire u oxígeno puro, utilizando descargas eléctricas, por radiación UV o por reacciones electrolíticas y químicas. Esta reacción es reversible, y debido a la alta inestabilidad del O<sub>3</sub> es que debe producirse *in situ*, obligatoriamente, ya que no puede ni transportarse ni almacenarse.

El uso de este proceso es considerado de alto costo ya que el rendimiento de la producción de O<sub>3</sub> es bajo. Se transforma aproximadamente en O<sub>3</sub> entre un 1 y 5% de aire y un 8 y 16% de oxígeno utilizado para su producción ([Von Sontag y Von Gunten 2012](#)). El O<sub>3</sub> puede reaccionar por dos vías. La primera vía es la reacción del O<sub>3</sub> con un sustrato orgánico (S), la cual es selectiva, ecuación (R.11), formando el sustrato oxidado (S<sub>ox</sub>) y se conoce como vía directa o molecular. La segunda vía conocida como vía radicalica o indirecta, es aquella que tiene lugar por la formación de radicales, favorecida en medio alcalino, que son los que reaccionan con el sustrato orgánico. Esta vía es rápida y no selectiva, ecuación (R.12-R.13) ([Glaze, 1987](#); [Hoigné, 1998](#); [Von Sontag y Von Gunten, 2012](#)).



La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el O<sub>3</sub>; por ejemplo los compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromóforos o con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como HO<sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup> o sustancias húmicas. Por lo tanto, en principio, la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos produciendo los radicales HO<sup>•</sup>, los cuales reaccionan rápidamente con el sustrato orgánico, formando los subproductos de la oxidación. La tabla 6 muestra las constantes de velocidad para diferentes reacciones de compuestos orgánicos con el O<sub>3</sub> y los radicales HO<sup>•</sup>, así como la relación entre ellas. Estas constantes difieren mucho para ambos tipos de reacciones.

Tabla 6. Constantes de velocidad (k en  $\text{Lmol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) del radical  $\text{HO}^\bullet$  en comparación con el  $\text{O}_3$  para algunos compuestos orgánicos ([Domènech et al., 2001](#))

Compuesto	$\text{HO}^\bullet$	$\text{O}_3$	$\left[\frac{k_{\text{HO}^\bullet}}{k_{\text{O}_3}}\right]$
Alquenos clorados	$10^9\text{-}10^{11}$	$10^{-1}\text{-}10^3$	$10^8$
Fenoles	$10^9\text{-}10^{10}$	$10^3$	$10^6\text{-}10^7$
Aromáticos	$10^8\text{-}10^{10}$	$1\text{-}10^2$	$10^8$
Cetonas	$10^9\text{-}10^{10}$	1	$10^9\text{-}10^{10}$
Alcoholes	$10^8\text{-}10^9$	$10^{-2}\text{-}1$	$10^6\text{-}10^9$
Alcanos	$10^6\text{-}10^9$	$10^{-2}$	$10^4\text{-}10^7$

La vía indirecta es menos selectiva, ya que las especies formadas tienen gran capacidad oxidante. Existen sin embargo compuestos refractarios, como los ácidos acético y oxálico, productos intermedios en la oxidación por la ozonización, que resisten la mineralización. La materia orgánica reaccionará, por lo tanto, por una combinación de ambas reacciones, dependiendo de la composición del agua a tratar, del pH y de la dosis de  $\text{O}_3$ .

### **b) Influencia de los parámetros de operación**

La degradación y la mineralización de los contaminantes disueltos en el agua van a depender de la concentración de  $\text{O}_3$  disuelto, el cual es un parámetro fundamental en el proceso de oxidación con  $\text{O}_3$  molecular. Varios estudios reportan que el aumento de la concentración de  $\text{O}_3$  produce un aumento en la concentración de radicales  $\text{HO}^\bullet$ , lo cual favorece la oxidación de los contaminantes (R.13). El ozono es aproximadamente diez veces más soluble en agua que el oxígeno y esto permite obtener altas concentraciones de ozono cuando se satura el agua con este gas ([Von Sontag y Von Gunten, 2012](#)). De igual forma, el flujo de  $\text{O}_3$  ( $Q_g$ ) está muy relacionado con lo antes señalado, ya que puede influir en la eliminación de compuestos debido a que un mayor  $Q_g(\text{O}_3)$  origina mayores concentraciones de este gas en agua hasta llegar al valor de saturación ([Beltrán et al., 2002](#)). La velocidad de agitación mecánica es otro parámetro muy importante a la hora de diseñar los reactores de ozonización ya que permite la mezcla de las dos fases, favoreciendo la transferencia de  $\text{O}_3$  de la fase gaseosa a la fase líquida, aumentando así la concentración de  $\text{O}_3$  disuelto en agua ([Beltrán et al., 2002](#)). Sin embargo, a altas velocidades de agitación se puede producir la desgasificación del medio.



### c) Estado del arte

La tabla 7 muestra la degradación de diferentes fármacos con el empleo de  $O_3$  y su combinación con otros tratamientos. El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre los PAOs la combinación de  $H_2O_2$  y  $O_3$  es sin duda uno de los más utilizados. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del  $O_3$  con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales  $HO^*$  con los compuestos orgánicos. Otro PAO como la ozonización catalítica también ha resultado ser eficaz para la eliminación de varios compuestos orgánicos en agua potable y aguas residuales. La ozonización catalítica se puede considerar como una ozonización catalítica homogénea, cuando se basa en la activación del  $O_3$  por los iones metálicos presentes en la solución en fase homogénea, y como heterogénea cuando están presentes óxidos metálicos o metales en soportes como las zeolitas, en fase heterogénea ([Kasprzyk et al., 2003](#)). Diferentes autores han utilizado zeolitas naturales para la eliminación de compuestos como el azul de metileno y el benzotiazol ([Valdés et al., 2008](#); [Valdés et al., 2012](#)). El uso de zeolitas sintéticas que incorporan iones  $Fe^{3+}$  en su estructura como la ZMS-5 ha sido utilizada previamente en la eliminación de fármacos como el ibuprofeno ([Ikhlaq et al., 2014](#)).

Tabla 7. Degradación de diferentes fármacos con el empleo de O<sub>3</sub> y su combinación con otros tratamientos

Compuestos farmacéuticos	Tratamiento	Condiciones experimentales	Resultados
Levofloxacin ( <a href="#">De Witte et al., 2009</a> )	O <sub>3</sub>	c <sub>0</sub> =16,4 mg L <sup>-1</sup> ; c <sub>0</sub> (O <sub>3</sub> ) = 2500 ppm; T= 27,5°C; pH = 3-7; c(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O) =30 mmol L <sup>-1</sup> ; c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) =2-100 μmol L <sup>-1</sup>	Degradación dos veces más rápida a pH 10 que a pH 3 y 7, la degradación de la quinolona resultó en la formación de isatina y ácido antranílico. Eliminación del 99,9% del fármaco.
Sulfonamidas (sulfadiazina, sulfametazol, sulfametoxazol, sulfatiazol) ( <a href="#">Garoma et al., 2010</a> )	O <sub>3</sub>	c <sub>0</sub> =1 mg L <sup>-1</sup> ; Q <sub>g</sub> (O <sub>3</sub> )=1,2 L min <sup>-1</sup> ; c <sub>0</sub> (O <sub>3</sub> )=1-3,2 mg L <sup>-1</sup> ; T= 22°C; pH = 2-10	Reactividad moderada con el O <sub>3</sub> a pH 2. Eliminación del 99,9% del fármaco a pH 10.
CIP ( <a href="#">De Witte et al., 2009a</a> )	O <sub>3</sub>	c <sub>0</sub> =7,5-45 mg L <sup>-1</sup> ; Q <sub>g</sub> (O <sub>3</sub> )=120 mL min <sup>-1</sup> ; pH=3, 7 y 10; 6-62°C; c <sub>0</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O) =30 mmol L <sup>-1</sup>	Degradación altamente dependiente del pH, mayor degradación a pH 3 y 10 que a 7. Eliminación del 95% del fármaco.
Triclosán	O <sub>3</sub>	c <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> ;c <sub>0</sub> (O <sub>3</sub> )=2 mg L <sup>-1</sup> ; T= 25°C, pH = 7	Diferentes degradaciones para las relaciones molares de triclosán: O <sub>3</sub> , 1:1=94% 1:3=97% 1:5=99,9%
Ácido mefenámico ( <a href="#">Chang et al., 2012</a> )	O <sub>3</sub>	c <sub>0</sub> =0,54 mg L <sup>-1</sup> ; pH= 4-9; T= 25°C; c <sub>0</sub> (O <sub>3</sub> ) = 0,7 mg L <sup>-1</sup>	Degradación en los primeros 5 min, pH 4= 37,5% pH 7=42,5% pH 9= 45,8%

**MARCO TEÓRICO REFERENCIAL**

			Baja mineralización, 25% a pH=9
Amoxicilina ( <a href="#">Andreozzi et al., 2005</a> )	O <sub>3</sub>	c <sub>o</sub> = 5,0x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ; c <sub>o</sub> (O <sub>3</sub> ) = 1,6x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ; pH=5,5 captor de radical: 2-metil-2-propanol	Bajo grado de mineralización (5%) incluso con una k <sub>O3</sub> =4x10 <sup>3</sup> Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (pH=2,5); eliminación del 90% del fármaco; k <sub>O3</sub> =6 x10 <sup>6</sup> L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (pH = 7); k <sub>HO•</sub> =3,93x10 <sup>9</sup> L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (pH = 5,5)
CIP ( <a href="#">Rosal et al., 2008</a> )	O <sub>3</sub> - OH <sup>-</sup>  O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	c <sub>o</sub> =0,5-0,7 x 10 <sup>-3</sup> mg L <sup>-1</sup> ; pH = 7,8–8,7 c <sub>g</sub> (O <sub>3</sub> ) = 45,9 gN m <sup>-3</sup> ; Q <sub>g</sub> (O <sub>3</sub> ) = 0,36 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> ; c <sub>o</sub> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 20 mmol L <sup>-1</sup> ; 0,15 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> cada 5 min en 5 L	O <sub>3</sub> - OH <sup>-</sup> : Degradación menor a un 90-95% y una eliminación de un 15% de (Carbono Orgánico Total) COT después de una hora. O <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Degradación menor a un 90% y una eliminación de un 90% de COT después de una hora.
Bezafibrato ( <a href="#">Huber et al., 2003</a> )	O <sub>3</sub>	c <sub>o</sub> =0,5 μmol L <sup>-1</sup> ;c <sub>o</sub> (O <sub>3</sub> ) = 0,1-2 mg L <sup>-1</sup> ; c <sub>o</sub> (terbutanol, (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)) = 10–50 mmol L <sup>-1</sup> ; pH = 7–8; T= 10–20°C; t= 10 min	Para aguas con diferentes DQO (1,2-3,7 mg L <sup>-1</sup> ) y alcalinidad (0,7-4,1 mmol L <sup>-1</sup> ) k <sub>O3</sub> =590 ± 50 L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ; k <sub>HO•</sub> =3,93-9,8x10 <sup>9</sup> L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> . Eliminación del 95% del fármaco.
Claritromicina ( <a href="#">Lange et al., 2006</a> )	O <sub>3</sub>	c <sub>o</sub> =1x10 <sup>4</sup> mmol L <sup>-1</sup> ; c <sub>o</sub> (O <sub>3</sub> ) = 10 <sup>-5</sup> mmol L <sup>-1</sup> ; pH (solución de fosfato)	k <sub>O3</sub> =7x10 <sup>4</sup> L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (pH 7) Eliminación del 100% del fármaco.
CIP ( <a href="#">Jalali, 2016</a> )	O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>2</sub> -	c <sub>o</sub> =30,2 μmol L <sup>-1</sup> ; c <sub>o</sub> (O <sub>3</sub> )= 0,4 mg min <sup>-1</sup> c(MnO <sub>2</sub> )=0,32 g L <sup>-1</sup>	Aplicación eficiente del método para el estudio de la

**MARCO TEÓRICO REFERENCIAL**

---

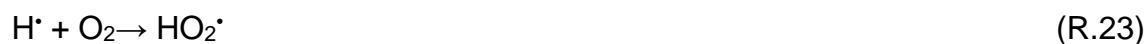
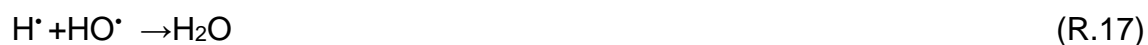
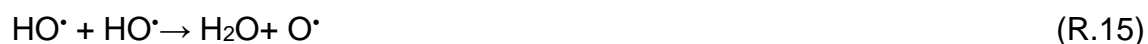
	nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs, por sus siglas en inglés)	$c(\text{MWCNTs})=1 \text{ g L}^{-1}$ $k_{\text{O}_3}=3,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ; $k_{\text{HO}^\bullet}=1,96 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; $T=25^\circ\text{C}$	cinética de la degradación para los tres casos de estudio y coincidiendo con los datos experimentales. La mejor degradación se obtuvo para O <sub>3</sub> -MnO <sub>2</sub> -MWCNTs.
Ibuprofeno ( <a href="#">Chávez et al., 2016</a> )	O <sub>3</sub> -UV	$c_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ; Lámpara de arco de Xe; $c_0(\text{O}_3) = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; $T = 37^\circ\text{C}$ ; $t = 2 \text{ h}$	La fotólisis sola no eliminó el fármaco. La eliminación total se logra con la combinación O <sub>3</sub> -UV. La combinación de ambos métodos eliminó un 50% de COT respecto a un 25% para la ozonización sola.
Ofloxacina ( <a href="#">Tay y Madehi, 2015</a> )	O <sub>3</sub>	$c_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ Producción (O <sub>3</sub> )=0,70 g h <sup>-1</sup> ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; pH= 2, 7, 12	pH 2-vía O <sub>3</sub> : identificación de 5 subproductos. pH >7-vía O <sub>3</sub> -HO <sup>•</sup> : Identificación de 12 subproductos.
Atenolol ( <a href="#">Márquez et al., 2014</a> )	O <sub>3</sub>  O <sub>3</sub> - UV	$c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c_0(\text{O}_3) = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , $T = 18\text{--}30^\circ\text{C}$ ; pH= 7	Eliminación de un 30–40% y 38–60% de COT en 2 y 5 horas de reacción, respectivamente. Eliminación de un 70% y 85% de COT en 2 y 5 horas de reacción, respectivamente.

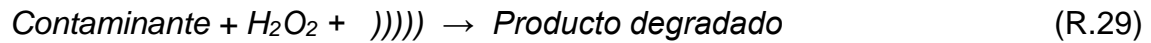
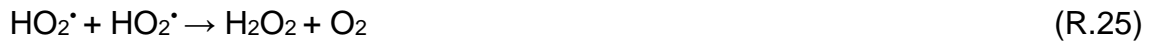
### 1.3.2 Procesos con aporte de energía

#### 1.3.2.1 Procesos con empleo del ultrasonido

##### a) Principio y mecanismos de reacción

En los procesos ultrasónicos las ondas sonoras tienen frecuencias entre 16 kHz y 1 GHz. Cuando una onda sonora se propaga en un medio líquido se produce el fenómeno de cavitación acústica. Se crean burbujas de vapor o gas que crecen, oscilan e implotan bajo la acción del campo ultrasonoro. El tiempo de vida de la burbuja de cavitación es del orden de los microsegundos y la implosión violenta de las mismas genera, de manera localizada y transitoria, altas temperaturas (5000 °C en el interior de la burbuja), alta presión (100 MPa) y la formación de especies altamente reactivas tales como los radicales HO•, los radicales hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>•) y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La cavitación está influenciada por parámetros propios de la onda, como la frecuencia y la intensidad; por las propiedades del medio y por las condiciones operatorias del sistema. Las ecuaciones R.14 – R.29 muestran algunos de los fenómenos que ocurren durante la sonólisis en solución acuosa y la subsecuente oxidación de contaminantes en presencia del US ([Quesada et al., 2009a](#); [Xiao et al., 2014](#)). Las condiciones creadas al momento de la implosión favorecen tanto las reacciones de oxidación con los radicales formados como la pirólisis de algunos compuestos.





La técnica del US se estudia para el tratamiento de aguas contaminadas con diferentes compuestos aromáticos, herbicidas y pesticidas, orgánicos sulfurados, alcoholes, fármacos, cosméticos, patógenos y bacterias ([Wang, 2008](#); [Drakopoulou, 2009](#); [Wu et al., 2012](#); [Xiao et al., 2014](#); [Lastre et al., 2015](#); [Adityosulindro et al., 2017](#)). La tabla 8 muestra la degradación de diferentes fármacos por US y su combinación con otros tratamientos. Esto demuestra, sin lugar a dudas, que esta técnica se aplica para tratar cualquier tipo de agua residual, pero debido a la ineficiente conversión de energía en la producción de la cavitación acústica y la dificultad ante un posible escalado no se han reportado en la literatura instalaciones industriales para el tratamiento de aguas residuales con esta técnica. Por esto, hay investigaciones que dirigen sus esfuerzos a combinar procesos que incluyan el US como técnica de tratamiento con otros procesos ([Gogate, 2008](#)). Los reportes sobre la utilización de agentes oxidantes como el  $\text{H}_2\text{O}_2$  conjuntamente con el US hacen uso de diferentes concentraciones del oxidante sin dar explicaciones sobre la elección realizada. Estas concentraciones varían en las publicaciones desde 2 hasta 30 veces la concentración del contaminante estudiado ([Manousaki et al., 2004](#); [Vassilakis et al., 2004](#); [Velegraki et al., 2006](#); [Chakinala et al., 2009](#)). Esta combinación con la adición de iones  $\text{Fe}^{2+}$  conlleva a la ocurrencia de reacciones tipo Fenton en el sistema, intensificando la formación de radicales  $\text{HO}^\bullet$ . Algunos trabajos muestran los resultados positivos de emplear ambas técnicas de conjunto ([Pradhan y Gogate, 2010](#); [Ying et al., 2010](#)). En muchos casos los procesos de US se ven limitados por presentar una velocidad lenta de mineralización, debido al comportamiento refractario de los intermediarios que se forman ([Gogate, 2008](#)) por lo que la generación adicional de radicales libres que resulta de la combinación de estos dos procesos debe mejorar la mineralización total en el sistema ([Chakinala et al., 2009](#)).

## b) Influencia de los parámetros de operación

### La intensidad ultrasonora

Se define como la relación entre la potencia de entrada al sistema y el área de irradiación. Existe una intensidad crítica para que la cavitación acústica pueda ocurrir, por lo tanto, los efectos beneficiosos de la cavitación no se obtendrán a intensidades inferiores a este valor límite. Al aumentar la intensidad, aumenta el tamaño de las burbujas de cavitación formadas así como la energía liberada por el colapso. Existe un límite de intensidad ultrasonora por encima de la cual la cavitación es tan fuerte que se forma una capa de burbujas en la superficie emisora que amortigua el paso de las ondas y disminuye el impacto de las mismas ([Torres y Serna, 2018](#)).

### Frecuencia

La frecuencia ultrasónica afecta el proceso de cavitación modificando el tamaño de la burbuja formada así como su tiempo de vida. Un incremento en la frecuencia induce un tiempo más corto en el colapso de la burbuja y por ende un tamaño menor. Es por esto que la frecuencia utilizada va a determinar el radio de resonancia de la burbuja formada así como el tiempo de vida de las mismas ([Thompson y Doraiswamy, 1999](#)). Por ejemplo, a 20 kHz, el radio de resonancia de las burbujas de cavitación es de aproximadamente 170  $\mu\text{m}$  y el tiempo de vida es del orden de 1-100  $\mu\text{s}$ . Bajo estas condiciones la implosión de la burbuja ocurre después de varios ciclos de compresión y expansión lo que conlleva, de un lado, a la recombinación de los radicales formados e impide la transferencia de los mismos a la fase líquida. Por el contrario a frecuencias medias (300-1000 kHz), el radio de resonancia de las burbujas de cavitación es extremadamente pequeño (aproximadamente 4,6  $\mu\text{m}$  a 500 kHz) y el tiempo de vida es de aproximadamente 0,4  $\mu\text{s}$  como promedio. Por ende, a mayor frecuencia el tamaño de la burbuja de cavitación es más pequeña y la energía liberada durante el colapso es menor, sin embargo se ha constatado que los efectos radicalarios son mayores a estas frecuencias. Los radicales HO $\cdot$  pueden ser expulsados más eficientemente a la fase líquida antes de tener tiempo para recombinarse en la burbuja de cavitación ([Thompson y Doraiswamy, 1999](#)). Por otro lado, a bajas frecuencias la burbuja tiene un mayor tiempo de crecer, lo cual implica un colapso violento generando ondas de choque y efectos mecánicos ([Joulcour et al., 2015](#)). Numerosos trabajos han estudiado el efecto de la frecuencia concluyendo que el rango óptimo de frecuencias depende de la molécula contaminante y del transductor utilizado

([Goel et al., 2004](#); [Quesada et al., 2009a](#); [Güyer e Ince, 2011](#); [Manariotis et al., 2011](#); [Xiao et al., 2014](#)). La degradación de compuestos volátiles se ve favorecida a bajos valores de frecuencia, mientras que la eliminación de compuestos no volátiles aumenta generalmente con el aumento de la frecuencia, existiendo un valor óptimo por encima del cual los efectos en la degradación son negativos ([Goel et al., 2004](#)).

### Potencia ultrasónica

Algunos investigadores reportan la existencia de un valor óptimo por encima del cual el efecto sonoquímico es reducido debido a la coalescencia de las burbujas de cavitación resultando en bajas presiones al implotar ([Sivakumar y Pandit, 2001](#); [González et al., 2010](#)). Igual que la frecuencia ultrasónica, la potencia en los procesos sonoquímicos depende del transductor.

### **c) Estado del arte**

Las investigaciones realizadas hasta el momento muestran resultados positivos en la degradación de contaminantes farmacéuticos, entre los que se encuentra, la CIP y el PAR ([Quesada et al., 2009a](#); [Xiao, 2012](#); [Xiao et al., 2014](#)).

Tabla 8. Degradación de compuestos farmacéuticos por US y combinación de US con otros tratamientos

<b>Compuestos farmacéuticos</b>	<b>Condiciones experimentales</b>	<b>Resultados</b>
CIP ( <a href="#">De Bel et al., 2009</a> )	$c_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ; $F = 520 \text{ kHz}$ ; $\rho = 92 \text{ W L}^{-1}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\text{pH} = 3, 7 \text{ y } 10$ ; $t = 120 \text{ min}$	57% de degradación Velocidad de degradación: $2,10 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a pH 3, $5,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a pH 7; $6,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a pH 10, DBO/DQO: 0,60.
CIP ( <a href="#">De Bel et al., 2011</a> )	$c_0 = 15- 0,15 \text{ mg L}^{-1}$ ; $F = 544, 801, 1081 \text{ kHz}$ ; $T = 15-45^\circ\text{C}$ ; $P = 200 \text{ W}$ ; $\text{pH} = 7$	Máxima degradación a la frecuencia más baja, 544 kHz, con una velocidad de degradación: $6,70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Eficiencia de degradación: 50%.
Diclofenaco ( <a href="#">Güyer e Ince, 2011</a> )	$c_0 = 8,88 \text{ mg L}^{-1}$ ; $F = 861 \text{ kHz}$ ; $\rho = 0,23 \text{ W mL}^{-1}$ ;	Constante de velocidad de degradación: $5,21 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .



## MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

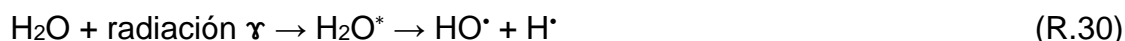
	V= 500 ml, T= 25°C; t= 90 min	
	c <sub>o</sub> =8,88 mg L <sup>-1</sup> ; F= 861 kHz; ρ =0,23 W mL <sup>-1</sup> ; V= 500 ml; T= 25°C; t= 90 min; 8,90 mmol L <sup>-1</sup> de hierro cero-valente	Constante de velocidad de degradación: 9,19 x 10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> .
Levodopa y PAR ( <a href="#">Quesada et al., 2009a</a> )	c <sub>o</sub> =25-150 mg L <sup>-1</sup> ; F= 574, 860, 1134; kHz; P= 9, 17, 22 y 32 W; V= 500 mL; T= 20°C; pH=5; c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )= 948 mg L <sup>-1</sup>	>90% de degradación después de 240 min ambos fármacos a 574 y 860 kHz
	c <sub>o</sub> =25 mg L <sup>-1</sup> ; F= 574 kHz; P = 32 W; V= 500 mL; T= 20°C; c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )=590 mg L <sup>-1</sup>	Constante de velocidad de degradación: 1,80 mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
Levofloxacin ( <a href="#">Guo et al., 2010</a> )	c <sub>o</sub> =20 mg L <sup>-1</sup> ; F= 20 kHz; P = 200 W; T= 21°C; pH= 5,86; t= 35 min	Eficiencia de degradación: 12%
Tetraciclina ( <a href="#">Wang et al., 2011</a> )	c <sub>o</sub> =100 mg L <sup>-1</sup> ; F= 20 kHz; ρ =85,7 W L <sup>-1</sup> ; pH= 7; t= 20 min; c(O <sub>3</sub> )= 13,8 mg L <sup>-1</sup> ; c(goethita)= 0,5 g L <sup>-1</sup>	Velocidad de degradación: 0,764 min <sup>-1</sup>
Tetraciclina ( <a href="#">Wang et al., 2012</a> )	c <sub>o</sub> =400 mg L <sup>-1</sup> ; F= 20 kHz; ρ =142,8 W L <sup>-1</sup> ; T= 25°C; pH= 7; t= 90 min	Eliminación de DQO: 10%
CIP Ibuprofeno ( <a href="#">Xiao et al., 2014</a> )	c <sub>o</sub> =1,10, 100 μmol L <sup>-1</sup> ; F= 20 kHz: V= 50 mL; F= 620 kHz: V= 125 mL; ρ =400 W L <sup>-1</sup> , pH= 8,5; T= 20°C; t= 12-60 min	Degradación más rápida para ambos medicamentos a 620 kHz que a 20 kHz entre 1 y 100 veces dependiendo de la concentración inicial.
Penicilina ( <a href="#">Serna et al., 2016</a> )	c <sub>o</sub> =20-200 mg L <sup>-1</sup> ; F= 275 kHz; P = 20,7 W; V= 250 mL; T= 20°C; pH= 5,6; t= 120 min	Inactivación antibiótica de la penicilina permitiendo un 99% de eliminación del COT con un proceso biológico posterior
PAR ( <a href="#">Villaroel et al., 2014</a> )	c <sub>o</sub> =83 μmol L <sup>-1</sup> ; F= 600 kHz; T= 20°C; pH= 5,6; P = 20-60 W; t= 60 min	46% de degradación del fármaco. La sonólisis fue mejorada en condiciones ácidas.

### 1.3.2.2 Procesos con empleo de radiación gamma

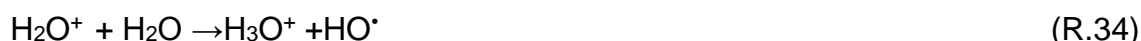
#### a) Principio y mecanismos de reacción

Las radiaciones ionizantes son aquellas que ionizan la materia y extraen los electrones de sus estados ligados al átomo. Estas pueden provenir de sustancias radiactivas, en las cuales la radiación es espontánea o de generadores artificiales, como los generadores de rayos x y los aceleradores de partículas ([Getoff, 2002](#); [Hijnen et al., 2006](#)). Esta radiación ionizante, al interactuar con las moléculas del agua produce la excitación de electrones y se forman iones reactivos ( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{e}^-_{(\text{ac})}$ ,  $\text{H}^+$ ) y moléculas productos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). En presencia de oxígeno en agua, el ion  $\text{H}^+$  y el electrón solvatado, se convierten en especies oxidantes como el radical hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) y el anión  $\text{O}_2^{\cdot-}$  que junto con el radical  $\text{HO}^\cdot$ , realizan la degradación de los contaminantes ([Getoff, 1996](#); [Rivera et al., 2013a](#); [Bojanowska et al., 2015](#)).

Las ecuaciones R.30- R.32 muestran las diferentes reacciones que tienen lugar durante la radiólisis del agua ([Getoff, 1996](#)).



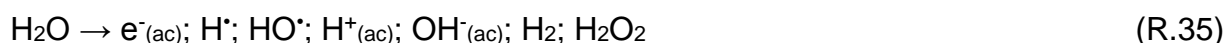
La interacción de la radiación ionizante con el agua se divide en tres etapas: física, físico-química y química. En la primera etapa ocurren procesos electrónicos, donde después del paso de la radiación, aproximadamente a los  $10^{-16}$  segundos, aparecen moléculas excitadas ( $\text{H}_2\text{O}^*$ ), sobreexcitadas ( $\text{H}_2\text{O}^{**}$ ), iones ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) y electrones secundarios. En la segunda etapa que ocurre a los  $10^{-14}$  segundos aparecen las reacciones de disociación de las moléculas excitadas y sobreexcitadas (ecuación R.33), y las reacciones ion-molécula (ecuación R.34) entre el ion ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) y la molécula de agua. Ambas reacciones forman los radicales  $\text{HO}^\cdot$  y  $\text{H}^\cdot$  ([Getoff, 2002](#)).



También con la oscilación de la molécula del agua pueden aparecer átomos de oxígeno. Al final de esta etapa, a los  $10^{-12}$  segundos, en el agua coexisten los llamados productos primarios de la radiólisis: (2,7)  $\text{e}^-_{(\text{ac})}$ ; (0,6)  $\text{H}^\cdot$ ; (2,8)  $\text{HO}^\cdot$ ; (3,2)  $\text{H}^+_{(\text{ac})}$ ; (0,5)  $\text{OH}^-_{(\text{ac})}$ ; (0,45)

H<sub>2</sub>; (0,72) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; donde el número indicado entre paréntesis es el rendimiento radiolítico a pH 7 de cada especie ([Getoff, 2002](#)). El rendimiento químico radiolítico inicial de oxígeno es muy pequeño (para la radiación gamma con cobalto-60 (<sup>60</sup>Co) es de 0,011 (átomos x (100 eV)<sup>-1</sup>), por lo que se puede despreciar como producto de la radiólisis. Por último, en la tercera etapa ocurren reacciones de oxidación y reducción en el volumen del sistema con sustancias disueltas, a los 10<sup>-7</sup> segundos.

El radical HO• constituye el principal producto oxidante de los medios ácidos, neutros y ligeramente básicos ([Bojanowska et al., 2015](#)). Las principales reacciones de la radiólisis en agua pura se definen por las ecuaciones R.35-R.39 ([Getoff, 1996; Lefticariu et al., 2010](#)).



Por otra parte, las especies reactivas producto de la radiólisis se pueden recombinar a través de las reacciones R.40 – R.46, dando lugar a la terminación del mecanismo radicalico ([Getoff, 1996; Lefticariu et al., 2010; Sayed et al., 2016](#)).



Por su parte, en medio ácido se forma el radical H• (R.47) ([Mezyk et al., 2007; Torun et al., 2015; Sayed et al., 2016](#)).



Y en medios alcalinos tienen lugar las reacciones R.48 y R.49



Durante la radiólisis del agua, el contaminante se puede descomponer mediante la oxidación por la acción del radical  $\text{HO}^{\bullet}$ , cuyo potencial de oxidación es de 2,8 V, y por la reducción a través del electrón hidratado, cuyo potencial de reducción es de -2,9 V ([Buxton et al., 1998](#)). Igualmente, la combinación de la radiación gamma y diferentes agentes oxidantes como el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el reactivo Fenton aumentan significativamente la eficiencia en la degradación ([Choi et al., 2010](#); [Yakabuskie et al., 2011](#); [Liu y Wang, 2013](#); [Liu et al., 2014a](#)). Al interactuar la radiación gamma con la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se produce un incremento de formación de radicales  $\text{HO}^{\bullet}$  (R.50-R.53) ([Choi et al., 2010](#); [Iqbal y Bahtti, 2015](#)).



La formación en exceso de radicales  $\text{HO}^{\bullet}$  tiende a una recombinación entre estos, por lo que se puede afectar el proceso de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de oxidante para evitar un exceso que podría retardar la velocidad de degradación.

En la actualidad el proceso de irradiación se lleva a cabo mediante la utilización de irradiadores gamma con fuentes de  $^{60}\text{Co}$  o cesio-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ), o un haz de electrones producido por aceleradores ([Sánchez et al., 2009](#)).

Los irradiadores gamma existen comercialmente en diversos tamaños. Los hay desde muy pequeños, para aplicaciones de investigación, hasta aquellos capaces de procesar grandes cantidades de producto. Las diferencias radican en el nivel de actividad de la fuente radiactiva y el método que se utiliza para mover el producto. Los principios de diseño básicos son: maximizar el aprovechamiento de la energía de radiación, proporcionar al producto una dosis relativamente uniforme y lograr una operación segura y sencilla ([Sánchez et al., 2009](#)). Tienen como principales ventajas que tienen hasta el 95% de su energía disponible, presentan un bajo consumo de energía, buena

penetración de la radiación, son confiables, presentan una tecnología probada y garantizan una buena uniformidad de dosis. Como principales desventajas se pueden señalar la necesidad de alta energía e intensidad, su emisión es de forma continua, genera residuales radiactivos, requieren de recarga de la fuente y su licenciamiento de uso está estrictamente regulado.

Por otra parte, un acelerador de electrones es un dispositivo capaz de acelerar estas partículas a velocidades cercanas a la de la luz. Este torrente se conoce como haz de electrones. Los electrones al poseer masa ( $9,1 \times 10^{-31}$  kg) no pueden penetrar profundamente en el material a tratar, alcanzan alrededor de 3,5 cm (7 cm si se irradia por ambos lados). Además, gracias a su carga eléctrica es posible guiarlos mediante campos magnéticos hacia el producto en exposición. Como principales ventajas de este sistema se encuentran su alta eficiencia e intensidad, el haz solamente se utiliza cuando se necesita y se interrumpe cuando se desea y por último no genera desechos radiactivos. Como desventajas se pueden señalar su penetración limitada, la dificultad en la supervisión de los parámetros de la máquina, la complejidad en su mantenimiento, su limitado rango de operación y un mayor consumo de energía eléctrica si se compara con los irradiadores.

### **b) Rendimiento radiolítico**

La característica cuantitativa de la radiólisis es el rendimiento radiolítico (G-value) que no es más que el número de moléculas, radicales libres, iones, partículas excitadas, entre otras, que se forman o descomponen cuando el sistema absorbe 100 eV de la energía de la radiación ionizante. La unidad con la que se representa en el sistema internacional es mol J<sup>-1</sup>, pero una de las nomenclaturas que más se utiliza es moléculas x (100eV)<sup>-1</sup>.

En las disoluciones para caracterizar las transformaciones radiolíticas del disolvente se recurre al concepto de rendimiento radiolítico de los productos primarios de la radiólisis ([Bojanowska et al., 2015](#); [Iqbal y Bahtti, 2015](#)). El rendimiento radiolítico se calcula por la ecuación 1.

$$G - value = \frac{(c_0 - c) \times N_A}{D(6,24 \times 10^{16})} \quad (\text{Ec.1})$$

donde  $c$  y  $c_0$  son las concentraciones antes y después de la irradiación (mol L<sup>-1</sup>),  $N_A$  es el número de Avogadro,  $D$  corresponde a la dosis absorbida (Gy), y  $6,24 \times 10^{16}$  es el

factor de conversión de Gy a eV L<sup>-1</sup>. Para la conversión del G-value a mol J<sup>-1</sup> se multiplica por 1,04 x 10<sup>-7</sup> ([Kongmany et al., 2014](#); [Bojanowsha et al., 2015](#); [Iqbal y Bahtti, 2015](#); [Sayed et al., 2016](#)).

Recientemente Rivas y colaboradores ([Rivas et al., 2017](#)) propusieron un nuevo criterio de evaluación de la eficiencia radiolítica, donde además de tener en cuenta la degradación del fármaco se analiza la degradación de los productos intermedios formados durante la radiólisis. Este nuevo criterio fue denominado G-value<sub>c</sub> y está definido por la ecuación 2.

$$G - value_c = \frac{(COT_o - COT) \times N_A}{12 \times D(6,24 \times 10^{16})} \quad (\text{Ec.2})$$

donde COT<sub>o</sub> y COT en este caso son las concentraciones de carbono orgánico total antes y después de la irradiación.

Por otra parte, la constante de dosificación (k) determina el rango de descomposición de un contaminante y puede ser descrita a partir del modelo cinético de una reacción cinética de pseudo primer orden por la ecuación 3 en función de la dosis absorbida ([Wang y Chu, 2016](#)).

$$\frac{C}{C_o} = e^{-kD} \quad (\text{Ec.3})$$

Donde c y c<sub>o</sub> son las concentraciones final e inicial del compuesto orgánico y D es la dosis absorbida. Una vez obtenida k se puede predecir la concentración del compuesto a una dosis dada u obtener la dosis para la cual se degrada, por ejemplo, un 50%, por la ecuación 4 ([Bao et al., 2014](#); [Bojanowska et al., 2015](#); [Iqbal y Bhatti, 2015](#); [Sayed et al., 2016](#)).

$$D_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Ec.4})$$

La constante de dosificación está relacionada con la temperatura, la concentración inicial del contaminante, el pH de la disolución y la estructura de la molécula.

### c) Efecto de los parámetros de operación

#### Dosis de radiación

Uno de los objetivos principales de investigación cuando se trabaja con radiaciones ionizantes como PAO es el estudio de la dosis en la degradación de compuestos presentes en el agua. Estudios recientes reportan que con el aumento de la dosis de irradiación se produce un aumento en la degradación de los contaminantes ([Guo et al., 2012](#); [Liu et al., 2014](#); [Bojanowska et al., 2015](#); [Iqbal y Bhatti, 2015](#); [Sayed et al., 2016](#); [Rivas et al., 2017](#)). Con el aumento de la dosis absorbida disminuye el rendimiento radiolítico considerablemente. Esto podría deberse a la formación de productos intermediarios que compiten con el contaminante principal en la reacción y al incremento en las reacciones de recombinación ([Zheng et al., 2011](#); [Kongmany et al., 2014](#)).

#### Tasa de dosis

Cuando las tasas de dosis son bajas se incrementa el tiempo para suministrar una dosis predefinida. Esto es favorable en la degradación radiolítica, puesto que aumenta el tiempo de exposición a la radiación, aumentando así la posibilidad de reacción del radical HO<sup>•</sup> con el contaminante. Por otra parte, a tasas de dosis altas las especies reactivas producto de la radiólisis del agua se forman en grandes cantidades y la mayor parte de estas se consumen reaccionando entre ellas ([Getoff, 2002](#)). De igual forma, para tasas de dosis altas se observa una disminución del rendimiento radiolítico, justificado por un aumento en la probabilidad de recombinación de las especies reactivas ([Shah et al., 2014](#)).

d) Estado del arte

La tabla 9 muestra la degradación de diferentes fármacos por radiación gamma y su combinación con otros tratamientos.

Tabla 9. Degradación de compuestos farmacéuticos por radiación gamma y su combinación con otros tratamientos

Compuestos farmacéuticos	Condiciones experimentales	Resultados
Diclofenaco (DCF) Muestra real: diclofenaco (DCF), ibuprofeno (IBP), carbamazepina (CMZ), bisfenol-A (BFL), paration (PRT). ( <a href="#">Bojanowska et al., 2015</a> )	Fuente de $^{60}\text{Co}$ $c_0(\text{DCF}) = 50 \text{ mg L}^{-1}$ $c_{\text{muestra real}}: \text{DCF} (10 \text{ mg L}^{-1}), \text{IBP} (10 \text{ mg L}^{-1}), \text{CMZ} (10 \text{ mg L}^{-1}), D$ de la muestra real: DCF (0,38 kGy), IBP (0,33 kGy), CMZ (0,53 kGy),	Degradación del 100% de DCF. Dosis establecida para un 90% de degradación para cada contaminante de la muestra real. G-value: DCF ( $0,147 \mu\text{mol J}^{-1}$ ), IBP ( $0,163 \mu\text{mol J}^{-1}$ ), CMZ ( $0,109 \mu\text{mol J}^{-1}$ ), para una dosis de 0,2 kGy. Constante de dosis: DCF ( $6,02 \text{ kGy}^{-1}$ ), IBP ( $7,02 \text{ kGy}^{-1}$ ), CMZ ( $4,37 \text{ kGy}^{-1}$ )
CIP ( <a href="#">Sayed et al., 2016</a> )	$c_0 = 4,6-18 \text{ mg L}^{-1}$ ; Fuente: $^{60}\text{Co}$ ; TD: $290 \text{ Gy h}^{-1}$	Degradación del 100% para una D de 870 Gy. Cinética de pseudo 1 <sup>er</sup> orden, la k decrece con el aumento de $c_0$ .
2-mercaptobenzotiazol ( <a href="#">Bao et al., 2014</a> )	Fuente: $^{60}\text{Co}$ ; $c_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ . TD: $274 \text{ Gy min}^{-1}$ . D: 1,2 kGy; pH=9; T =35 °C.	82% de degradación a una dosis de 1,2 kGy La constante de dosis disminuye con el aumento de $c_0$ . El G-value aumenta con el incremento de la D. La mineralización del compuesto no aumenta significativamente con el aumento de la D.
Forbol 12,13-diacetato ( <a href="#">Kongmany et al., 2014</a> )	Fuente: $^{60}\text{Co}$ ; $c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ; D: 0,5-3 kGy. TD: $4,56 \text{ kGy h}^{-1}$ .	100% de degradación a una dosis de 3 kGy.



Sulfametazina ( <a href="#">Liu y Wang, 2013</a> )	$c_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ . $c(\text{Fe}^{2+}) = 0, 0,1; 0,2; 0,4;$ $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH 6,0-7,5; D: 200, 400, 600, 800, 1000 Gy.	La D requerida para una degradación completa del contaminante fue 1, 0,7; 0,48; 0,46 y 0,46 kGy para las respectivas concentraciones de iones $\text{Fe}^{2+}$ . Para una D de 1 kGy la mineralización fue de 9, 11, 12, 15 y 15% para las concentraciones de iones $\text{Fe}^{2+}$ respectivas.
Tetraciclina (TCN), Lincomicina (LMC), Sulfametazina (SMZ) ( <a href="#">Kim et al., 2015</a> )	Fuente: $^{60}\text{Co}$ ; $c_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ . D: 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 3 y 4 kGy; TD: 6,3-14,3 kGy $\text{h}^{-1}$ ; pH= 7; T= 22°C.	Degradación: 99,3; 100; 80,8% para el TCN, LMC y SMZ, respectivamente. G-value: 0,751; 0,920 y 0,892 a 0,131; 0,106 y 0,198 para el TCN, SMZ y LMC, respectivamente.

### 1.3.2.3 Procesos con empleo de la radiación ultravioleta

#### a) Principio y mecanismos de reacción

Se denomina radiación UV a la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 15 nm. Su nombre proviene a partir de que su rango empieza desde longitudes de onda más cortas de lo que los humanos identificamos como el color violeta. El espectro visible cubre longitudes de onda entre 400 y 800 nm. El sol emite luz, calor y radiación UV. La región UV abarca el intervalo de longitudes de onda de 100 a 400 nm y se divide en tres intervalos: UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) y UVC (200-280 nm). La figura 2 muestra el espectro de la radiación UV y los diferentes subtipos en que se divide. La atmósfera filtra parte de esta radiación. El conjunto de gases como el dióxido de carbono, el ozono, el vapor de agua absorben toda la radiación UVC y aproximadamente el 90% de la radiación UVB. La radiación UVA es absorbida en menor medida en la atmósfera y alcanza la superficie terrestre acompañada de una pequeña porción de UVB. La eficiencia de la transformación fotoquímica en aguas superficiales depende de muchos factores medioambientales como son la profundidad de la columna de agua, la turbidez, la latitud geográfica, la estación del año, el clima y otros factores medioambientales.

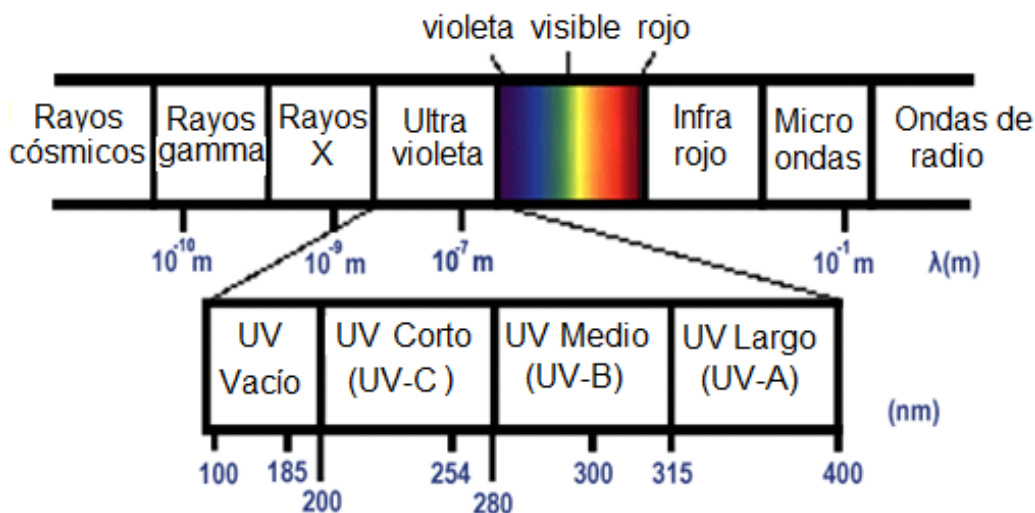


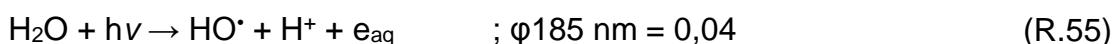
Figura 2. Espectro de la radiación electromagnética

Los cambios fotoquímicos en una molécula pueden producirse con la energía proveniente de la radiación UV-visible. La fotólisis puede ser directa o indirecta ([Fatta et al., 2011](#)). En la fotólisis directa, una molécula absorbe la radiación UV disociándose en fragmentos más simples. En la fotólisis indirecta tienen lugar la formación de radicales libres altamente reactivos, por esta razón, en todo proceso en el que se emplee la radiación UV-visible, la fotólisis puede tener lugar. La transformación fotoquímica de un compuesto depende del rendimiento cuántico de la reacción a una longitud de onda ( $\lambda$ ) dada y del volumen del reactor irradiado (cantidad de fotones absorbidos por unidad de tiempo y por unidad de volumen del reactor). Por lo tanto, la potencia y la longitud de onda de la radiación, así como la geometría del reactor y transparencia del volumen a tratar son factores que influyen en el rendimiento del proceso ([Domènech et al., 2001](#)).

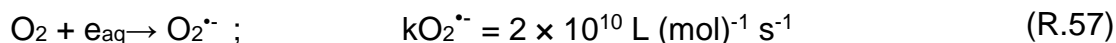
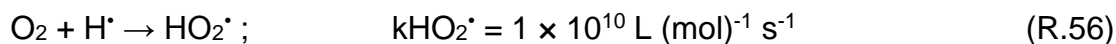
El uso más importante de la radiación UV es la fotólisis del agua (R.54), que produce radicales  $\text{HO}^\bullet$  y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (por ejemplo 0,30 y 0,70 a 185 y 147 nm respectivamente).



También se producen electrones acuosos, pero con bajos rendimientos cuánticos ( $\phi$ ):

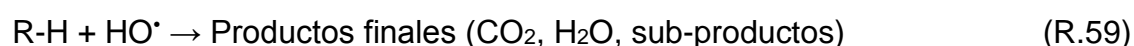


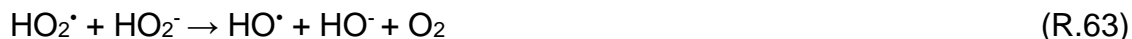
Donde  $h\nu$  es la energía del fotón  $E$ , expresada a través de  $h$ , la constante de Planck y  $\nu$ , la frecuencia de la onda. A partir de los radicales primarios se generan rápidamente  $\text{HO}_2^\bullet$  y  $\text{O}_2^{\bullet-}$ :



Usualmente, la radiación UV aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de los PAOs en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación. Existen diferentes tipos de lámparas con este fin. Dentro de las más utilizadas se encuentran las lámparas de vapor de mercurio de media y baja presión, halógenas y de xenón ([Oppenländer, 2003](#)), pero el uso de luz solar asegura un considerable ahorro de energía así como instalaciones industriales más seguras. La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos. Los procesos fotoquímicos no son adecuados para procesar mezclas de sustancias de elevada absortividad, o con altas concentraciones de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva ([Domènech et al., 2001](#)).

El uso del  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante combinado con el empleo de la radiación UV incrementa la eficiencia del proceso ([da Fonseca et al., 2006](#)), ya que con la fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  tiene lugar la formación de los radicales  $\text{HO}^\bullet$  (R.58), que en presencia de contaminantes orgánicos forma compuestos más simples (R.59). También tienen lugar reacciones de propagación asociadas a este fenómeno (R.61-R.63) y reacciones de terminación (R.64-R.65). Las principales reacciones de este mecanismo son las siguientes:





El valor de la absorptividad molar del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 254 nm es aproximadamente igual a 20 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> y la formación de los radicales tiene lugar a causa de los fotones incidentes absorbidos. La absorción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es máxima a 220 nm por lo que sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, que emiten en el rango 210-240 nm, pero como son muy caras, se prefiere utilizar para estos procesos UV y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión de 254 nm. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa. El uso de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ofrece grandes ventajas pues este oxidante es de una manipulación sencilla, comercialmente muy accesible y estable ([Domènech et al., 2001](#)). Es una fuente efectiva de radicales HO<sup>•</sup>, produciendo dos moles de radicales HO<sup>•</sup> por cada mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (R.58). La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 254 nm, se necesitan altas concentraciones de oxidante. Este método depende de la absorción de la radiación a través de la solución, marcada por la turbidez y el color, así como por la presencia de sólidos en suspensión que provocan un efecto de apantallamiento impidiendo la correcta incidencia de la luz sobre la solución. También la presencia de compuestos con una alta absorbancia pueden competir con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por la radiación UV incidente ([Andreozzi et al., 1999](#)). En exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y con altas concentraciones de radicales HO<sup>•</sup>, tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los radicales HO<sup>•</sup> son susceptibles de recombinarse o de reaccionar según las ecuaciones R.61, R.64, R.65 ([Tuhkanen, 2004](#)). Estas reacciones consumen HO<sup>•</sup> y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para evitar un exceso que podría retardar la degradación.

La combinación del reactivo Fenton con la radiación UV aumenta la eficiencia del proceso en la degradación de contaminantes orgánicos. La radiación UV provoca la foto-reducción del ion Fe<sup>3+</sup> permitiendo una regeneración acelerada de los iones Fe<sup>2+</sup>,

incrementando de esta manera la formación de radicales HO<sup>•</sup> según la reacción siguiente ([Pignatello, 1992; Domènech et al., 2001](#)).



Este proceso tiene varias ventajas. Entre ellas están el empleo de menores concentraciones de iones Fe<sup>2+</sup> en comparación con la reacción Fenton convencional, permite el uso de longitudes de onda desde los 300 nm hasta el visible. Además si se usan radiaciones menores a 360 nm la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta la formación de radicales HO<sup>•</sup>. El uso de la radiación solar, que comprende la radiación UV, es de gran interés para la aplicación industrial de este proceso, teniendo en cuenta el gran consumo de energía eléctrica que lleva el empleo de otras fuentes de radiación UV. La radiación solar se convierte, en este proceso, en una fuente de energía económica y renovable.

### **b) Influencia de los parámetros de operación**

#### Potencia de la lámpara y longitud de onda

En los experimentos fotoquímicos la velocidad de la reacción está determinada por la radiación absorbida por las especies foto-reativas y la intensidad de la fuente emisora de la misma. Para lograr altas velocidades de reacción debe coincidir la longitud de onda de la radiación emitida por la fuente, con el máximo de absorción de la molécula que se quiere eliminar o de la especie foto-reativa a descomponer (ejemplo el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ([Oppenländer, 2003; Li et al., 2015](#)).

### **c) Estado del arte**

La tabla 10 muestra la degradación de diferentes fármacos por radiación UV y su combinación con otros tratamientos.

Tabla 10. Degradación de compuestos farmacéuticos por radiación UV y su combinación con otros tratamientos

Compuestos farmacéuticos	Tratamiento	Condiciones experimentales	Resultados
PAR ( <a href="#">Yanxiang et al., 2010</a> )	UV	$c_0 = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; pH = 3,7; P=250 W; $\lambda \geq 365 \text{ nm}$	UV: Degradación <7% en 120 min
PAR ( <a href="#">Velichkova et al., 2017</a> )	UV UV/Fenton	$c_0 = 0,66 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH=2,8; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 14\text{-}28 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $c(\text{Fe}/\text{MFI}) = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; t = 5 h; T=30-60°C; $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$	UV: degradación insignificante. UV/Fenton: 50% de mineralización. La $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ y la T mostraron poca influencia.
PAR ( <a href="#">Aguilar et al., 2011</a> )	UV	$c_0 = 80 \text{ mg L}^{-1}$ ; V= 250 mL; $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$ ; P = 15 W	UV: Degradación <4 %.
PAR ( <a href="#">Jordá et al., 2011</a> )	UV/Fenton	$c_0 = 157 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 2,8; UV/solar; V= 2 L; T=20°C ; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,4\text{-}35,3 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,35 \text{ mmol L}^{-1}$	La mineralización aumentó con el aumento de la concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$ , alcanzando un máximo de 60%.
Oxitetraciclina CIP ( <a href="#">Yuan et al., 2011</a> )	UV UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	$c_0 = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; LBP; agua ultrapura, tratada, superficial y residual; LBP P=11W; $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$	UV: Degradación < 30%. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ : 100% de degradación
CIP ( <a href="#">Bobu et al., 2015</a> )	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ UV/Fenton	$c_0 = 0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ ; UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ : pH=3 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0\text{-}15 \text{ mmol L}^{-1}$ ; UV/Fenton: pH=3; LBP $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,10\text{-}0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ ; P= 15 W; $\lambda = 254 \text{ nm}$	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ : $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ; 96,1% de degradación y 48,7% de COT. UV/Fenton: $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ ; 100% de degradación y 77,6% de COT.
CIP ( <a href="#">Giri y Golder, 2018</a> )	UV UV/Fenton	$c_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; T = 20-25°C; $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,5 - 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ;	Las dosis óptimas de $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{H}_2\text{O}_2$ fueron 1,25 y 10 $\text{mmol L}^{-1}$ . 93,1% de

**MARCO TEÓRICO REFERENCIAL**

		$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5\text{-}25 \text{ mmol L}^{-1}$ ; $\text{pH}=3,5$ ; $\lambda_{\text{máx}}=362 \text{ nm}$	degradación y 47,3% de mineralización en UV/Fenton.
Metronidazol ( <a href="#">Prado et al., 2011</a> )	UV	LBP; $T=25^\circ\text{C}$ ; $P = 15 \text{ W}$ ; $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; agua ultrapura, subterránea, superficial y residual.	83% de degradación, baja mineralización con formación de subproductos más tóxicos.
Sulfametazol ( <a href="#">Lekkerkerker et al., 2012</a> )	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$ ; LBP; $\lambda_{\text{máx}}= 254 \text{ nm}$ y LMP; $\lambda_{\text{máx}}= 365 \text{ nm}$	Degradación mayor de un 90%
Amoxicilina ( <a href="#">Jung et al., 2012</a> )	UV UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	LBP; $T=20^\circ\text{C}$ ; $I = 8 \times 10^{-7} \text{ E s}^{-1}$ ; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,4\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$	Baja mineralización en ambos procesos, Degradación UV menor 20% (60 min) Degradación UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ -99% (20 min)
Lincomicina ( <a href="#">Andreozzi et al., 2006</a> ) Metronidazol ( <a href="#">Shemer et al., 2006</a> )	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	$C_0= 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ ; LBP; $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; $c(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) =$ $10 \text{ mmol L}^{-1}$	$k_{\text{HO}\cdot} = 4,37 \times 10^9 \text{ L}$ $\text{mmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $\text{pH } 5,5$ ; $k_{\text{HO}\cdot} = 4,59 \times 10^9 \text{ mmol}$ $\text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $\text{pH } 7,5$ ; 80% de degradación en 3 min
	UV UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ Fenton UV-Fenton	$C_0= 1 \text{ mg L}^{-1}$ ; LBP; $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; ( $1,5 \text{ mW cm}^{-2}$ ) LMP: $\lambda = 200\text{-}400 \text{ nm}$ ( $1,9 \text{ mW cm}^{-2}$ ); $\text{pH } 6,0$ $c(\text{H}_2\text{O}_2)= 25 \text{ y } 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; $c(\text{Fe}^{2+})= 3, 6 \text{ y } 12 \text{ }\mu\text{mol}$ $\text{L}^{-1}$ , $\text{pH}= 3,5$	$\phi = 0,0033 \text{ mol E}^{-1}$ para LBP; $\phi=0,0080$ $\text{mol E}^{-1}$ para LMP UV-UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ : reacción de pseudo- 1 <sup>er</sup> orden para reacción Fenton; reacción de 2 <sup>do</sup> orden para proceso foto-Fenton; Degradación UV 6– 12 %; UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 58– 67%; Fenton 53– 76%; Foto-Fenton 74–94%.

## MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

Ofloxacina ( <a href="#">Andreozzi et al., 2004</a> )	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	c <sub>0</sub> = 560 µg L <sup>-1</sup> ; LBP; I = 2,51 x10 <sup>-6</sup> E s <sup>-1</sup> ; c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )= 5 y10 mmol L <sup>-1</sup> ; pH= 7,6; T= 25°C; t=1, 2 y 5 min; agua sintética	100% de degradación, formación de productos tóxicos.
PAR ( <a href="#">Andreozzi et al., 2003</a> )	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	LBP; c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )= 5 y 20 mmol L <sup>-1</sup> ; pH= 2-7	Degradación: 100%;
Bencilpenicilina ( <a href="#">Arslan y Gurses, 2004</a> )	UV-Fenton	pH = 3; t=30 min; DQO <sub>0</sub> = 600 mgL <sup>-1</sup> COT <sub>0</sub> = 450 mgL <sup>-1</sup> DBO <sub>0</sub> = 53 mgL <sup>-1</sup>	Eliminación del 56% de la DQO y 42% COT

Como se puede apreciar son diversos los tratamientos que se aplican a la degradación de contaminantes farmacéuticos en combinación con la radiación UV, siendo unos más eficientes que otros en dependencia de las condiciones de trabajo. Para cada contaminante existirán entonces condiciones específicas que garantizaran su total degradación y mineralización en medio acuoso. Varios reportes indican la presencia de formación de subproductos de oxidación difíciles de eliminar. Es por ello que lograr una mineralización total de estos contaminantes es un reto que la comunidad científica tiene hoy en día.

### 1.3.3 Intensificación de los PAOs con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Como se ha visto en las secciones anteriores el empleo del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante combinado con las técnicas descritas generalmente incrementa la eficiencia del proceso ([Tuhkanen, 2004](#); [De Witte et al., 2009a](#); [De Witte et al., 2009](#); [Von Sontag y Von Gunten, 2012](#); [Liu y Wang, 2013](#); [Iqbal y Bhatti, 2015](#); [Ou et al., 2016](#); [Ziembowics et al., 2018](#)), ya que por cada mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a diferencia del agua, al interactuar con las diferentes fuentes de energía se forman dos radicales HO<sup>•</sup> (R.58), favoreciendo la degradación de los contaminantes. El empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permite entonces el uso de bajas dosis de radiaciones ([Rivera et al., 2013](#)).

### 1.3.4 Influencia de algunos parámetros que influyen en la eficiencia de los PAOs

Además de los parámetros específicos vistos anteriormente para cada PAO, existen una serie de parámetros comunes a estos y que influyen de igual forma en su eficiencia.



### Efecto de la temperatura

El papel de la temperatura en la eficiencia de los PAOs está relacionado con su influencia sobre la producción de radicales HO<sup>•</sup>. Existen PAOS que son muy dependientes de este parámetro, como la ozonización, donde la eficiencia del proceso aumenta con la disminución de la temperatura, debido fundamentalmente a la mayor solubilidad del O<sub>3</sub> a bajas temperaturas ([Von Sontag y Von Gunten, 2012](#)). De igual forma, según la ley de Arrhenius, es de esperar que con el aumento de la temperatura en la reacción Fenton aumente la generación de radicales HO<sup>•</sup>, sin embargo, varios estudios han reportado un valor óptimo alrededor de los 40°C, debido a la acelerada descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oxígeno y agua a altas temperaturas ([Dökkanci et al., 2010](#); [Babuponnusami y Muthukumar, 2014](#)). En el caso de los procesos ultrasónicos valores elevados de temperatura tienen un efecto negativo, debido a que aumentan la cantidad de vapor en las burbujas de cavitación amortiguando la implosión de estas y aumentando así el número de burbujas atenuando la propagación de la onda ultrasonora ([Mason y Lorimer, 2002](#); [Darsinou et al., 2015](#)).

### Efecto del pH

La influencia del pH en la degradación de contaminantes ha sido estudiado para los diferentes PAOs. Los compuestos se comportan de manera diferente en medios ácidos, neutros y alcalinos debido a sus capacidades de protonación y deprotonación que facilitan el proceso de degradación. Diferentes autores reportan una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes en medio ácido, la cual decrece a medida que aumenta el pH ([De Bel et al., 2009](#); [De Witte et al., 2010](#); [Chu y Wang, 2016](#)), mientras que algunos reportan una máxima eficiencia en la degradación en medios altamente ácidos ([Zheng et al., 2011](#); [Khan et al., 2015](#)). De igual forma, la influencia del pH va a estar fuertemente relacionada con el tipo de proceso, por ejemplo, para el caso de la ozonización, está ampliamente reportado en la bibliografía el aumento de la eficiencia de degradación de los compuestos a pH básicos, debido a la alta velocidad de descomposición del O<sub>3</sub>, favoreciendo la vía radicalica a estos valores de pH, mientras que para los procesos basados en la reacción Fenton, es imprescindible trabajar a pH ácidos (inferior a 3) debido a la solubilidad del hierro.

### Efecto de la concentración inicial del contaminante

Frente a la misma concentración de radicales HO<sup>\*</sup> el porcentaje de degradación de un compuesto está en dependencia de su concentración inicial. Diferentes autores reportan que a medida que la concentración inicial aumenta, el porcentaje de degradación de los contaminantes en cuestión disminuye, debido a una insuficiencia en la cantidad de radicales HO<sup>\*</sup> ([Quesada et al., 2009a](#); [Iqbal y Bhatti 2015](#); [Sayed et al., 2016](#)).

### Efecto de la composición química de la matriz

El efecto de la composición química del agua en la eficiencia de los PAOs es fundamental para la aplicación real de estas técnicas, puesto que las aguas naturales, usualmente, contienen concentraciones significativas de sustancias orgánicas e inorgánicas ([Quorzal et al., 2007](#)). La presencia de iones inorgánicos y otros compuestos orgánicos afectan la eficiencia de estos procesos, retardando la velocidad de degradación de los contaminantes que se quieren eliminar debido a una competición por los radicales HO<sup>\*</sup> disponibles ([Sirtori et al., 2010](#); [Von Sontag y Von Gunten, 2012](#)).

### **1.3.5 Algunas consideraciones técnico-económicas sobre la introducción de los PAOs en la industria.**

El uso de los PAOs es una alternativa prometedora como pre-tratamiento en el tratamiento de residuales líquidos, convirtiendo inicialmente el compuesto biorecalcitrante en intermediarios biodegradables, seguidos por la oxidación biológica a dióxido de carbono y agua. Esta combinación permite reducir el costo de tratamiento porque no es necesario mineralizar el contaminante completamente; será suficiente con que éste sea biodegradable y no tóxico. Esto reducirá el consumo de los reactivos y energía. La evaluación de los costos de tratamiento es uno de los aspectos en el que hoy se centra la mayor atención de los investigadores. Los costos globales se representan por la suma de los costos de inversión, de operación y mantenimiento. Estos costos para un sistema de tratamiento dependen también de la naturaleza y la concentración de los contaminantes, de la relación entre el flujo del efluente y la configuración de los reactores.

La aplicación del US en el tratamiento de residuales a escala industrial para el tratamiento de residuales no está reportada en la literatura, debido a la ineficiente conversión de energía en la producción de la cavitación acústica y sus dificultades para un posible escalado. Los investigadores tratan de sortear estas dificultades combinando el empleo

del US con otras técnicas, peróxido de hidrógeno, Fenton ([Namkung et al., 2008](#)), fotocátalisis ([Shemer et al., 2006](#)). Esta combinación puede ayudar a reducir el costo del tratamiento de aguas residuales con US. Se han hecho algunos estimados de costos para el tratamiento de residuales empleando el US solamente y combinado ([Mahamuni y Adewuyi, 2010](#)). Estos costos se calculan basándose en la constante de velocidad de degradación del contaminante. La cantidad de energía requerida para lograr la degradación deseada se calcula a partir de la densidad de energía utilizada en el estudio.

Un procedimiento para la estimación del consumo de energía en la degradación por las técnicas estudiadas puede ser el propuesto por Bolton y Carter, quienes proponen el indicador llamado Energía Eléctrica por Orden de Magnitud (EE/O) ([Bolton y Carter, 2018](#)). Es importante señalar que este indicador fue propuesto por los autores para el cálculo de la eficiencia de las lámparas UV utilizadas en el proceso de fotólisis, teniendo en cuenta la potencia de las lámparas, sin embargo, ésta puede ser utilizada en este trabajo, si se asume la potencia de los diferentes dispositivos utilizados según el proceso en estudio. Otro procedimiento para la estimación de los consumos eléctricos para las lámparas UV en los procesos de fotólisis se basa en fijar un 90% de eliminación de un contaminante específico o de la carga total del residual y estimar una constante cinética de pseudo-primer orden. De esta forma se puede calcular la energía requerida para alcanzar este nivel de mineralización y para un volumen fijo de residual ([Andreozzi et al., 1999](#)). Si el valor de la energía no es mayor que 2,5 entonces se considera que el proceso es conveniente para aplicaciones prácticas. La mejora de estas técnicas para una explotación más eficaz con el uso de la radiación solar podría asegurar soluciones más económicas al problema energético del tratamiento ([Andreozzi et al., 1999](#)).

El uso de la energía solar para la descontaminación de aguas residuales se reporta ampliamente en la literatura durante los últimos 10 años. Un desafío en este campo es el desarrollo de sistemas tecnológicos solares que puedan usar los procesos fotoquímicos de forma eficiente y económica para el tratamiento de residuales líquidos. A pesar del potencial de aplicación de estos procesos y de las investigaciones realizadas en este sentido, aún falta para implementarlos a escala industrial y lograr la construcción y el funcionamiento eficaz de grandes plantas de tratamiento de aplicación comercial. La mayoría de las aplicaciones de estos procesos fotoquímicos han sido investigadas y desarrolladas solamente a escala de laboratorio y algunas evaluadas a escala de planta piloto. Para lograr la implementación de estas tecnologías ha de realizarse un importante

esfuerzo en cuanto al estudio de costos y demostrar la posible factibilidad técnica, económica y ambiental de estos procesos.

Los desafíos futuros principales para el uso de los PAOs en el tratamiento de aguas residuales y aguas contaminadas con compuestos orgánicos podría ser el desarrollo de materiales de bajo costo y eficaces que garanticen el proceso; el uso de fuentes de energía renovables; la adopción de estrategias para la integración de procesos y la comercialización de los procesos que se han usado hasta ahora en el laboratorio ([Comninellis et al., 2008](#)).

### **1.3.6 Consideraciones finales**

1. La literatura revisada reporta la presencia de una amplia gama de fármacos en diferentes cuerpos de agua, fundamentalmente en los países desarrollados. Esto no significa que países en vías de desarrollo estén exentos de esta contaminación, que es de carácter global. La contaminación por fármacos proviene, fundamentalmente, de las plantas de tratamiento de aguas residuales, que utilizan principalmente procesos biológicos resultando insuficientes en la eliminación de estos productos. El PAR y la CIP son de los analgésicos y antibióticos más frecuentemente encontrados y en mayores concentraciones en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento, ríos y lodos. El desarrollo de nuevas técnicas de tratamiento que permitan una eliminación más eficiente de los productos farmacéuticos y la consiguiente disminución del impacto que los mismos suponen para el medio ambiente es un reto que enfrenta hoy la comunidad científica.

2. Los PAOs son nuevas tecnologías muy prometedoras que se han investigado y aplicado sobre todo en las dos últimas décadas para el tratamiento de contaminantes persistentes, entre ellos los fármacos. Con los PAOs se alcanzan valores de eliminación de contaminantes hasta ahora no logrados con las tecnologías existentes. Existen aplicaciones a nivel industrial de algunos de estos procedimientos pero su principal desventaja es su alto costo de tratamiento.

3. A partir del análisis de la bibliografía revisada, la presente tesis abordará el tratamiento de disoluciones modelos de PAR y CIP, utilizando para ello la ozonización, el ultrasonido, la radiación gamma, la radiación UV, así como la combinación de estos procesos con oxidantes como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el reactivo Fenton.

# Capítulo II

## Materiales y métodos

## Capítulo 2. Materiales y métodos

En este capítulo se describen los materiales y métodos empleados en los ensayos experimentales en cada proceso, así como las técnicas analíticas utilizadas.

### 2.1 Estrategia de investigación

En este trabajo se estudió cada PAO de forma individual para soluciones modelos de CIP y PAR a escala de laboratorio. Los PAOs evaluados se dividieron en dos grupos, los procesos sin aporte de energía externa, como la reacción Fenton y la ozonización, y los procesos con aporte de energía externa, como la radiación ultrasónica, la radiación gamma, y la radiación ultravioleta. Cada proceso se estudió de manera independiente con el objetivo de evaluar la influencia de los parámetros específicos de operación sobre la eficiencia de cada uno en la degradación y mineralización de las moléculas en estudio. El proceso de ozonización solamente se estudió para la CIP. Una vez establecidos estos parámetros se evaluó la intensificación de cada proceso con el oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  y con el reactivo Fenton. Para cada experimento se siguió la concentración de las moléculas por la técnica analítica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) y la concentración de COT. Para todos los experimentos se utilizaron soluciones sintéticas de CIP y PAR a una misma concentración ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) y se realizaron a la misma temperatura ( $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Para los experimentos de radiación gamma además se realizó un estudio de concentración inicial. Este valor de concentración se escogió para facilitar la analítica, a pesar de ser más elevado que los valores reportados encontrados en los diferentes efluentes. El pH de cada solución para cada experimento se ajustó al valor inicial deseado ( $\text{pH}_0$ ) con una solución de ácido sulfúrico al 10% o con una solución de hidróxido de sodio al 10%, pero no se corrigió durante el tiempo de reacción debido a las particularidades de los reactores. Las tomas de muestras para posteriores análisis se realizaron de forma periódica según el experimento y para los procesos de intensificación con el oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el reactivo Fenton, se adicionó a las muestras tomadas una solución inhibidora con el objetivo de detener la reacción de oxidación. La solución inhibidora está compuesta por yoduro de potasio ( $\text{KI}$ ;  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) y una solución reguladora de pH compuesta por una mezcla de dihidrógeno fosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e hidrógeno fosfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ;  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ). El KI y el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reducen el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mientras que la solución de fosfato precipita el excedente de hierro. Para el caso de la ozonización también se

estudió la ozonización catalítica heterogénea empleando la zeolita sintética Fe/MFI donde la combinación de sus propiedades ácidas, catalíticas y de adsorción hacen de esta zeolita dopada con hierro un catalizador de gran interés. En cada caso las muestras se filtran para eliminar el precipitado de hierro formado o el catalizador en el caso de la ozonización utilizando filtros de nylon 0,45  $\mu\text{m}$ .

Posteriormente se realizó una comparación de los procesos estudiados en base a cuatro criterios. Se evaluó la eficiencia química, la eficiencia energética por orden de magnitud teniendo en cuenta la degradación y la mineralización, y se calculó un factor de sinergia para los procesos combinados. A continuación se hizo un estudio a escala de banco para el proceso con los mejores resultados empleando para ello un agua residual real (afluente A). Esta muestra se tomó a la entrada de la planta de tratamiento de aguas residuales "María del Carmen", en Boyeros, La Habana, Cuba (23°02'24,3"N 82°24'30,0"W, [Anexo A](#), Figura A1).

### 2.2 Reactivos

La tabla 11 muestra todos los reactivos utilizados, tanto en los experimentos como en las diferentes técnicas analíticas que fueron utilizadas durante la investigación, su calidad y procedencia. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada.

Tabla 11. Reactivos empleados en la investigación, calidad y procedencia

<b>Investigación/Análisis ctivo</b>	
Fármacos en estudio	PAR, N-acetil-4-aminofenol, $C_8H_9NO_2$ (99%); Sigma-Aldrich
	CIP, Ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolin-3-carboxílico, $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ (99,5%); Sigma-Aldrich
Reactivo Fenton	Peróxido de hidrógeno, ( $H_2O_2$ ) (30%); Fluka
	Sulfato de hierro heptahidratado, ( $FeSO_4 \times 7H_2O$ ) 99,5%; Sigma-Aldrich
Ozonización catalítica heterogénea	Oxígeno puro (99%) ; Air Liquide (Paris, France)
	Zeolita FeMFI (99%); Süd-Chemie
HPLC	Acetonitrilo, ( $CH_3CN$ ) calidad HPLC; Sharlau-Chemie
	Ácido ortofosfórico, ( $H_3PO_4$ ); (85%); Merck
Ajuste de pH	Ácido sulfúrico, ( $H_2SO_4$ ); (95-97%); Sigma-Aldrich
	Hidróxido de sodio, ( $NaOH$ ); (99%); Sigma-Aldrich
Solución inhibidora	Ioduro de potasio, (KI); (99,5%); Sigma-Aldrich
	Sulfito de sodio, ( $Na_2SO_3$ ); (98%); Sigma-Aldrich
	Dihidrógeno fosfato de potasio, ( $KH_2PO_4$ ); (99%); Sigma-Aldrich
	Hidrógeno fosfato de sodio dihidratado, ( $Na_2HPO_4 \times 2H_2O$ ) (99%); Sigma-Aldrich
Aceptor de radicales	terbutanol, ( $C_4H_{10}O$ ); (98%); Sigma Aldrich
Determinación del hierro residual	Ácido nítrico, ( $HNO_3$ ); (95%); AppliChem
	Ácido perclórico, ( $HClO_4$ ); (97%); AppliChem
Demanda Química de Oxígeno	Sulfato de mercurio, ( $HgSO_4$ ); (99%); Merck
	Sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ) (99,5%); Merck
	Sulfato ferroso de amonio, ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ ) (99%); Merck
	Dicromato de potasio, ( $K_2Cr_2O_7$ ); (99,5%); Merck



Demanda Bioquímica de Oxígeno	Cloruro de hierro (III), hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); (99%); Merck
	Cloruro de calcio, ( $\text{CaCl}_2$ ); (99,5%); Merck
	Sulfato de magnesio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); (99,5%); Merck
Determinación de la concentración de $\text{O}_3$ disuelto	Trisulfonato índigo de potasio, ( $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{K}_3\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$ ); (99%); Sigma Aldrich; Dihidrógeno fosfato de sodio, ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ); (99%); Sigma-Aldrich; Ácido ortofosfórico, ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ); (85%); Merck

## 2.3 Equipamiento y modo operatorio

### 2.3.1 Reacción Fenton homogénea

En la figura 3 se muestra la instalación donde se desarrollaron los experimentos Fenton. La misma está compuesta por un reactor Pyrex de 1L de capacidad, equipado con una lámpara UV inmersa en un porta-lámparas (en los experimentos Fenton la lámpara permanece apagada). Este reactor es parte de la instalación experimental que se utilizó para el proceso de foto-Fenton. El reactor está provisto de una camiseta para el control de la temperatura ( $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ) con un criostato (Polystat 37 + R4). El reactor posee una sonda de temperatura y un agitador magnético que mantiene la disolución homogénea durante todo el tiempo de reacción (una hora). Las muestras se tomaron a diferentes intervalos de tiempo correspondientes a 0, 15, 30 y 60 minutos. En todos los casos el volumen de trabajo fue de 0,7 L y el pH inicial de la disolución fue ajustado a 2,6 y 3 para el PAR y la CIP respectivamente. Las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleadas fueron 13,9 y 14,2  $\text{mmol L}^{-1}$  y la concentración de iones  $\text{Fe}^{2+}$  empleada fue 2,3  $\text{mmol L}^{-1}$  en cada caso. Las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se corresponden en cada caso con la concentración estequiométrica para cada molécula.

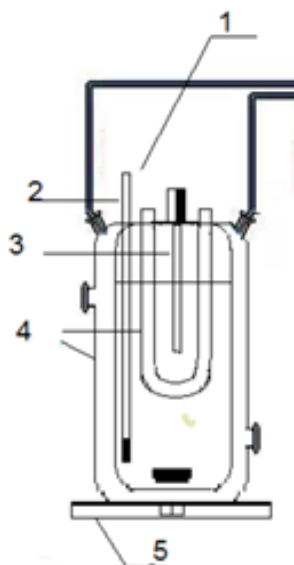


Figura 3. Esquema experimental para el reactor Fenton: 1-reactor fotoquímico, 2-termómetro, 3-lámpara UV, 4- sistema de enfriamiento, 5-sistema de agitación magnética

### 2.3.2 Procesos de ozonización

En la figura 4 ([Anexo B](#), Figura B1) se muestra la instalación utilizada en los experimentos basados en la ozonización. El  $O_3$  se produjo a partir de oxígeno puro seco suministrado por Air Liquide (París, Francia), utilizando un generador de  $O_3$  WEDECO 4-HC con una capacidad de producción máxima de  $4 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ . Se introdujo un flujo continuo de  $O_3$  de  $30 \text{ L h}^{-1}$  y se trabajó a una concentración de  $48 \text{ g m}^{-3}$  en fase gaseosa, para una producción de  $1,44 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ . El  $O_3$  entra en contacto con la solución por medio de un difusor poroso de acero inoxidable ubicado en la parte inferior del reactor. A la salida del reactor, la fase gaseosa es dirigida hacia un analizador de  $O_3$  y posteriormente hacia el sistema de destrucción del gas. En el montaje de la instalación se agregó una válvula para analizar la concentración de  $O_3$  gaseoso a la entrada y a la salida del reactor. La concentración a la entrada del reactor se mide antes de comenzar cada experimento y la concentración a la salida del reactor se mide durante todo el experimento. El reactor utilizado para los experimentos posee una camiseta conectada a un criotermostato (Julabo FP 30) para el control de la temperatura y tiene un volumen efectivo de  $0,7 \text{ L}$  provisto de un agitador mecánico.

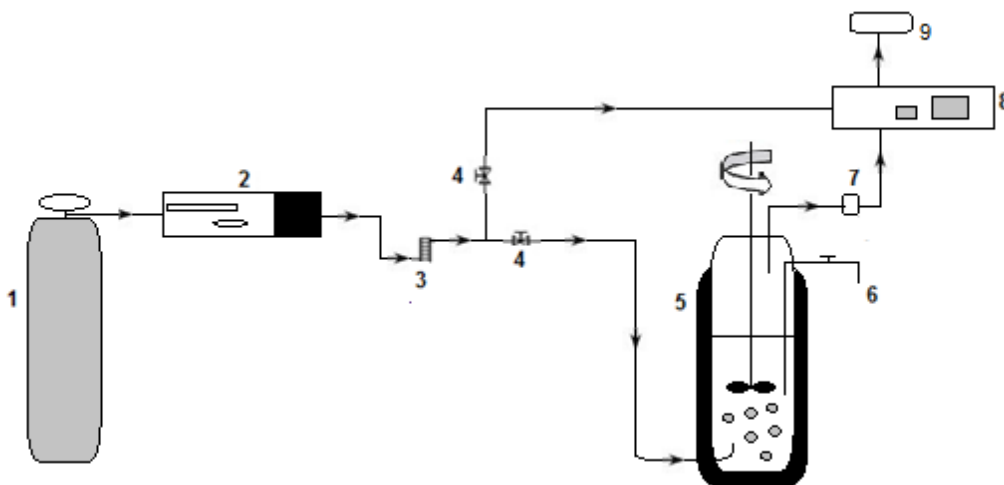
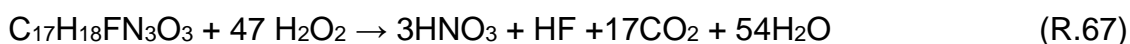


Figura 4. Esquema de la instalación utilizada en los experimentos de ozonización: 1-balón de oxígeno; 2-generator de O<sub>3</sub>; 3-flujómetro; 4-válvulas para la entrada de O<sub>3</sub> al reactor/analizador; 5-reactor; 6-toma de muestra; 7- trampa colectora de agua; 8- analizador de O<sub>3</sub>; 9- sistema de destrucción de O<sub>3</sub>

En el estudio de la degradación de la CIP, se analizó la influencia de la concentración de O<sub>3</sub> (13, 48 y 80 g m<sup>-3</sup>) a un valor de Q<sub>g</sub>(O<sub>3</sub>) de 30 L h<sup>-1</sup> y una velocidad de agitación de 500 min<sup>-1</sup>. Estos experimentos se realizaron a pH 3.

Con el mejor valor de concentración de O<sub>3</sub> se estudió la influencia del pH inicial de la solución. Se estudiaron tres valores de pH (3; 7 y 11) y se determinó el mecanismo de reacción del O<sub>3</sub> mediante la utilización del terbutanol como captor de radicales. Se estudió la combinación del O<sub>3</sub> con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando diferentes concentraciones de oxidante (7,1; 14,2; 70,9; 141,9 y 212,8 mmol L<sup>-1</sup>) correspondientes a media, una, cinco, diez y quince veces respectivamente la relación estequiométrica necesaria para la reacción de oxidación de la CIP con este oxidante (R.67). Durante los experimentos de ozonización a pH 3, no se espera la formación de radicales HO<sup>•</sup>. En tales condiciones, la ruta de oxidación por vía radicalica está casi inhibida y las reacciones de oxidación se deben principalmente a la acción directa de las moléculas de O<sub>3</sub> con el contaminante. Por esta razón se estudió la ozonización catalítica a pH 3.



### 2.3.2.1 Ozonización catalítica

Para el estudio de la ozonización catalítica homogénea se utilizó como catalizador el  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  y para la ozonización catalítica heterogénea se utilizó la zeolita ZSM-5 dopada con nanopartículas de óxido de hierro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Fe/MFI (zeolita con estructura tipo MFI, por sus siglas en inglés, *ZSM-Five*). Estos experimentos se realizaron a una concentración de  $\text{O}_3$  de  $48 \text{ g m}^{-3}$ , un  $Q_g (\text{O}_3)$  de  $30 \text{ L h}^{-1}$  y una velocidad de agitación de  $500 \text{ min}^{-1}$ . Este tipo de zeolita ZSM-5 exhibe una red de poros tridimensional, con canales de anillo sinusoidal y recto de 10 miembros y aberturas de  $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$  y  $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ , respectivamente (figura 5) ([Pearce, 1975](#)). Las propiedades físico-químicas de la zeolita Fe/MFI utilizada en este estudio se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Propiedades físico-químicas de la zeolita Fe/MFI ([Velichkova, 2014](#))

Nombre comercial	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fe (%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mesoporo}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{microporo}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$\text{pH}_{\text{pzc}}^{\text{a}}$
Fe-SH-27	27	3,4	329	0,05	0,13	2,6

$S_{\text{BET}}$ : Área superficial específica estimada por el método BET

V: Volumen de mesoporo y microporo

<sup>a</sup> pH del punto de cero carga ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) determinado usando el método de valoración ácido-base propuesto por Stumm y Morgan ([Stumm y Morgan, 1996](#))



Figura 5. Estructura de la zeolita ZSM-5 ([Kokotailo et al., 1978](#))

En la ozonización catalítica heterogénea se estudiaron tres procesos diferentes: a) la ozonización catalítica heterogénea utilizando  $1 \text{ g L}^{-1}$  de zeolita Fe/MFI, b) la ozonización simple durante cinco minutos seguida de una adsorción utilizando la zeolita Fe/MFI, c) la

ozonización simple durante cinco minutos seguida de una ozonización catalítica heterogénea utilizando la zeolita Fe/MFI. La influencia de la dosificación del catalizador se evaluó aplicando diferentes concentraciones de Fe/MFI entre 0 y 10 g L<sup>-1</sup>.

### 2.3.3 Procesos con radiación ultrasónica

Para los experimentos de US se utilizó un generador multifrecuencia (Meinhardt Ultraschall Technik) con valores de frecuencias de 580, 862 kHz y 1142 kHz y con una salida de potencia eléctrica variable en un intervalo de 1,4 a 30,6 W (valores experimentales). El generador se conectó a un transductor de acero inoxidable de 40 mm de diámetro. Los valores reales de potencia fueron medidos en un estudio previo por el método calorimétrico descrito por otros autores ([Koda et al., 2003](#); [Gogate et al., 2011](#)). Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio cilíndrico, con un volumen efectivo de 0,5 L y un diámetro interno de 75 mm, acoplado al transductor por el extremo inferior, en contacto directo con la solución. La velocidad de agitación fue de 300 min<sup>-1</sup> utilizando un agitador mecánico (Bioblock Scientific). El volumen de trabajo fue de 250 mL. El control de la temperatura se logró con la conexión de la camiseta del reactor a un criotermostato (Julabo F20), que permite la recirculación de agua. El esquema de la instalación experimental se muestra en la figura 6 ([Anexo B](#), Figura B2).

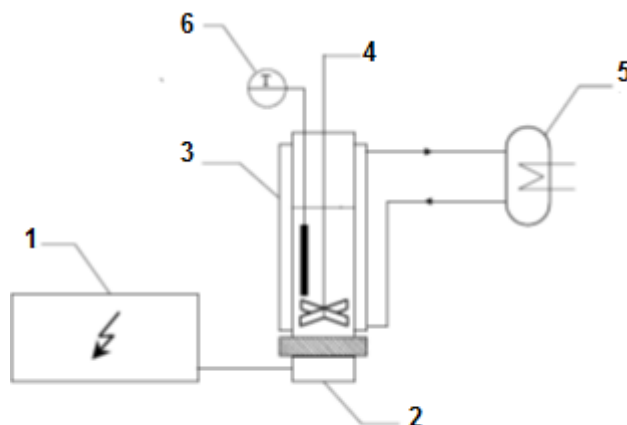


Figura 6. Montaje experimental del reactor ultrasónico: 1-generador ultrasónico, 2-transductor, 3-reactor de vidrio, 4-agitador, 5-criotermostato, 6- termopar

#### 2.3.3.1 Estudio del paracetamol

Para evaluar la degradación ultrasónica del PAR se realizó un diseño experimental 3<sup>2</sup> (Tabla 13) en el cual se variaron las variables frecuencia y potencia en tres niveles con

el objetivo de evaluar la influencia de estos parámetros en la degradación de la muestra durante 120 minutos. En el diseño la potencia se representa como una variable cualitativa, aunque realmente es una variable cuantitativa. El intervalo de potencia con el que se puede trabajar varía de acuerdo a la frecuencia de trabajo, por lo tanto, a cada valor de frecuencia corresponden distintos valores de potencia en las posiciones mínima, media y máxima. Se realizaron dos réplicas adicionales a 862 kHz y la potencia máxima para evaluar la reproducibilidad. Posteriormente, para las condiciones de trabajo donde se obtiene el mayor valor de degradación del fármaco, se realizaron una serie de experimentos a diferentes valores de pH: 3; 5,5 y 9 sin control del mismo durante el curso de la reacción.

Tabla 13. Diseño experimental 3<sup>2</sup> para el estudio de la frecuencia y la potencia en la degradación sonoquímica del PAR

No.	Frecuencia (kHz)	Potencia (W)
1	580	Min (1,4)
2	862	Min (2,1)
3	1142	Min (1,5)
4	580	Med (8,7)
5	862	Med (10,4)
6	1142	Med (7,0)
7	580	Max (21,8)
8	862	Max (30,6)
9	862	Max (30,6)
10	862	Max (30,6)
11	1142	Max (20,0)

La intensificación de la sonólisis con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el reactivo Fenton se realizó a una frecuencia de 862 kHz, a un valor de potencia de 30,6 W y a un pH de 2,6 durante 120 y 60 minutos, respectivamente para cada proceso. La cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se utilizó como referencia fue la concentración estequiométrica necesaria para la oxidación total del PAR según la ecuación (R.68). Las concentraciones correspondientes a las diferentes relaciones estequiométricas estudiadas se muestran en la tabla 14.



Los experimentos de sono-Fenton se realizan en base a un diseño experimental  $3^2$  (Tabla 15), en el cual se varían las concentraciones de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en una relación molar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  que varía entre 2 y 10, con el objetivo de observar la influencia de las mismas en la degradación de la muestra. Se realizaron dos réplicas en el punto 5.

Tabla 14. Concentraciones correspondientes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el proceso US/  $\text{H}_2\text{O}_2$  para el PAR

<b>Estequiometría</b>	<b>Concentración de <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> (mmol L<sup>-1</sup>)</b>
0,25	3,45
0,5	6,9
1	13,9
2	27,8

Tabla 15. Diseño experimental  $3^2$  para los experimentos sono-Fenton para el PAR

<b>Punto del diseño</b>	<b>c(<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>) (mmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}</math></b>
(-1;-1)	6,9	10
(-1; 0)	6,9	6
(-1;1)	6,9	2
(0;-1)	13,9	10
(0; 0)	13,9	6
(0;1)	13,9	2
(1;-1)	27,8	10
(1; 0)	27,8	6
(1;1)	27,8	2

### 2.3.3.2 Estudio de la ciprofloxacina

Para evaluar la degradación ultrasónica de la CIP se realizó un diseño experimental  $2 \times 3$ , donde se estudian como variables la frecuencia a dos niveles y la potencia a tres niveles, como se muestra en la tabla 16. Se realizó una réplica adicional a la frecuencia de 862 kHz y la potencia máxima para evaluar la reproducibilidad.

Tabla 16. Diseño experimental 2x3 para el estudio de la influencia de la frecuencia y la potencia en la degradación sonoquímica de la CIP

<b>No.</b>	<b>Frecuencia (kHz)</b>	<b>Potencia (W)</b>
1	580	Min (1,35)
2	862	Min (2,07)
3	580	Med (8,74)
4	862	Med (10,37)
5	580	Max (21,77)
6	862	Max (30,57)
7	862	Max (30,57)

La intensificación de la sonólisis con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el reactivo Fenton se realizó a 580 kHz, a una potencia de 21,8 W y a un valor de pH de 3 durante 60 min. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que se utiliza como referencia es la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación total de la CIP según la ecuación (R.67). Se estudian, además, otras relaciones estequiométricas: media, una, cinco, diez y quince veces. Las concentraciones correspondientes utilizadas se muestran en la tabla 17.

Los experimentos de sono-Fenton se realizaron en base a un diseño experimental 3<sup>2</sup> (Tabla 18), variando la concentración estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seleccionada en el estudio anterior en la mitad, y el doble. Simultáneamente se varía la concentración de iones Fe<sup>2+</sup> en función de una relación molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> que varía entre 2 y 10 teniendo en cuenta los resultados obtenidos por otros autores ([Xiao, 2012](#); [Xiao et al., 2014](#)). Esto permite observar la influencia de las distintas combinaciones en la degradación de la muestra. Se realizaron dos réplicas en el centro del plano.



Tabla 17. Concentraciones correspondientes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el proceso US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la CIP

<b>Estequiometría</b>	<b>c( H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ) (mmolL<sup>-1</sup>)</b>
0,5	7,1
1	14,2
5	70,9
10	141,9
15	212,8

Tabla 18. Diseño experimental 3<sup>2</sup> para los experimentos de sono-Fenton para la CIP

<b>Punto del diseño</b>	<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (mmolL<sup>-1</sup>)</b>	<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/c(Fe<sup>2+</sup>)</b>
(1,-1)	28,4	10
(1, 0)	28,4	6
(1; 1)	28,4	2
(-1,-1)	7,1	10
(-1, 0)	7,1	6
(-1,1)	7,1	2
(0,-1)	14,2	10
(0,0)	14,2	6
(0, 1)	14,2	2

### 2.3.4 Procesos con radiación gamma

El proceso de radiólisis se llevó a cabo en el irradiador gamma ISOGamma – LLCo, diseñado, fabricado e instalado en el Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN) por el Instituto de Isótopos Co. Ltd. de Budapest, Hungría. Constituye una instalación multipropósito para irradiación con fuente sellada, con el radionúclido <sup>60</sup>Co como emisor, confinada dentro de un contenedor con cámara blindada sin posibilidad de acceso. Las características de este irradiador se muestran en la tabla 19. La figura 7 ([Anexo B](#), Figura B3) muestra el esquema de la instalación experimental.

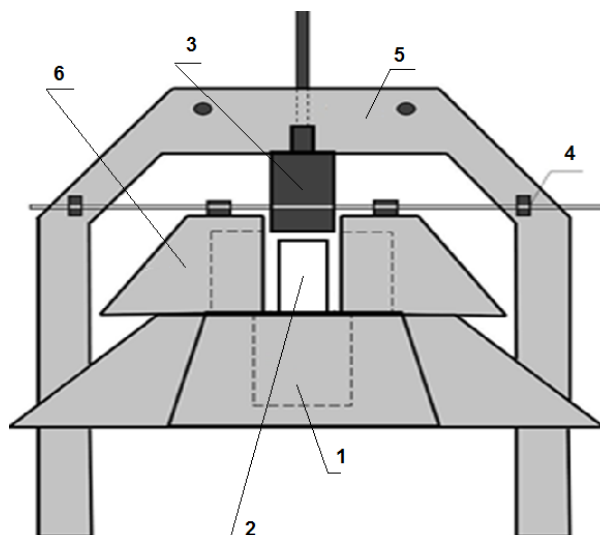


Figura 7. Irradiador ISOGamma - LLCo: 1- contenedor, 2- conjunto portafuentes, 3- tapón, 4- mecanismos de desplazamiento y giros, 5- cubierta del collarín protector, 6- collarín protector

Tabla 19. Características técnicas generales del Irradiador ISOGAMMA-LLCo

Potencia de consumo	2,2 kW
Dimensiones de la cámara de irradiación	$\varnothing = 150 \text{ mm}$ y $h = 270 \text{ mm}$
Volumen de la cámara de irradiación	5 L
Uniformidad de dosis	Máx. 20%
Fuente	$^{60}\text{Co}$
Cantidad de fuentes	48
Dimensiones de la fuente	$\varnothing = 11\text{mm}$ y $h = 220 \text{ mm}$
Tipo de blindaje	Plomo
Actividad máxima	24 kCi (888 TBq)
Tasa de dosis permitida en la superficie	$50 \mu\text{Sv h}^{-1}$

La evaluación radiolítica de los fármacos se realizó variando la concentración inicial de cada uno, la dosis de irradiación (D), la tasa de dosis (TD) y el pH de las disoluciones, teniendo en cuenta la importancia que tienen estos parámetros sobre la degradación de las moléculas en estudio. Las muestras se envasaron en ampulas de cristal de 4 mL para su irradiación. Estos experimentos se hicieron por triplicado para algunos valores con el fin de evaluar la reproducibilidad.

#### 2.3.4.1 Estudio del paracetamol

Para estudiar la variación de la concentración inicial del PAR se ensayaron concentraciones de 50, 100, 150 y 200 mg L<sup>-1</sup> a una TD de 6,69 kGy h<sup>-1</sup>, a un pH igual a 5,5 y una D de 5 kGy. Posteriormente se continuó con el estudio del pH, evaluando los pH 2,6; 5,5; 7 y 9. Este estudio se realizó a una D de 5 kGy y una TD de 6,69 kGy h<sup>-1</sup> y a una concentración de 100 mg L<sup>-1</sup>.

Teniendo en cuenta la importancia que pueden tener sobre la degradación de los fármacos, el efecto de la dosis y la tasa de dosis, se realizó un último estudio donde se ensayaron las dosis de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1 y 5 kGy en el irradiador ISOGamma - LCo, una TD de 6,69 kGy h<sup>-1</sup>, un pH de 5,5 y a una concentración de 100 mg L<sup>-1</sup>. Se realizaron dos réplicas en la D más alta. La intensificación de la radiólisis con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realizó empleando las concentraciones correspondientes a la mitad, una, dos y tres veces la relación estequiométrica necesaria para la oxidación total de la molécula. La combinación de la radiación gamma con el reactivo Fenton se realizó en base a un diseño experimental 3<sup>2</sup> variando la concentración estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la mitad, y el doble. Simultáneamente se varía la concentración de iones Fe<sup>2+</sup> en función de una relación molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> que varía entre 2 y 10.

#### 2.3.4.2 Estudio de la ciprofloxacina

Para evaluar la variación de la concentración inicial se ensayaron concentraciones de 50, 75 y 100 mg L<sup>-1</sup> a una TD de 4,53 kGy h<sup>-1</sup>, pH 5 y una D de 1 kGy. Posteriormente se continuó con el estudio de la influencia del pH, evaluando los pH 3; 5; 7 y 9. Este estudio se realizó a una concentración de 100 mg L<sup>-1</sup>, una D de 1 kGy y una TD de 4,24 kGy h<sup>-1</sup>. Para evaluar la influencia de la dosis en la degradación de la CIP se realizó el estudio a 0,5; 1; 2,5 y 5 kGy a una TD de 4,53 kGy h<sup>-1</sup> a una concentración de 100 mg L<sup>-1</sup>. La diferencia en la TD, a pesar de trabajar con el mismo equipo, se debe a que el trabajo se realizó en dos momentos de tiempos diferentes. La intensificación de la radiólisis con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realizó empleando las concentraciones correspondientes a la mitad, una, dos, cinco y diez veces la relación estequiométrica necesaria para la oxidación total de la molécula. La combinación de la radiación gamma con el reactivo Fenton se realizó en base a un diseño experimental 3<sup>2</sup> utilizando la concentración estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la mitad, y el doble. Simultáneamente se varía la concentración de iones Fe<sup>2+</sup> en función de una relación molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> que varía entre 2 y 10.

### 2.3.5 Procesos con radiación ultravioleta

Los procesos con radiación UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y UV/Fenton se llevan a cabo en un reactor Pyrex de 1L de capacidad, acoplado a un reactor fotoquímico de vidrio de 0,5 L, provisto de una lámpara de vapor de mercurio de media presión (450 W lámpara Hanovia), protegida por un portalámpara con control de temperatura. La figura 8, ([Anexo B](#), Figura B4) muestra el esquema de la instalación experimental utilizada en los experimentos de fotólisis. Del total de la energía irradiada aproximadamente entre el 40-48% corresponde al intervalo UV del espectro, con un máximo de emisión a los 366 nm, 40-43% a la zona del visible y el balance al infrarrojo ([Anexo D](#), Figura D6). El portalámpara utilizado para los experimentos con PAR es de borosilicato, el cual impide el paso de la radiación a longitudes de onda inferiores a 280 nm, y transmite cerca del 50% de la emisión a 310 nm, y posee total transmitancia cerca de los 355 nm (datos del suministrador). El portalámpara utilizado para los experimentos con CIP es de cuarzo, el cual permite el paso de toda la radiación.

Los dos reactores están provistos de una camiseta para el control de la temperatura con un criotermostato (Polystat 37 +R4). La solución circula entre los dos reactores por medio de una bomba peristáltica (Cole Parmer Master flex) con un flujo de 80 mL min<sup>-1</sup> durante todo el tiempo de reacción (60 minutos) y con agitación permanente.

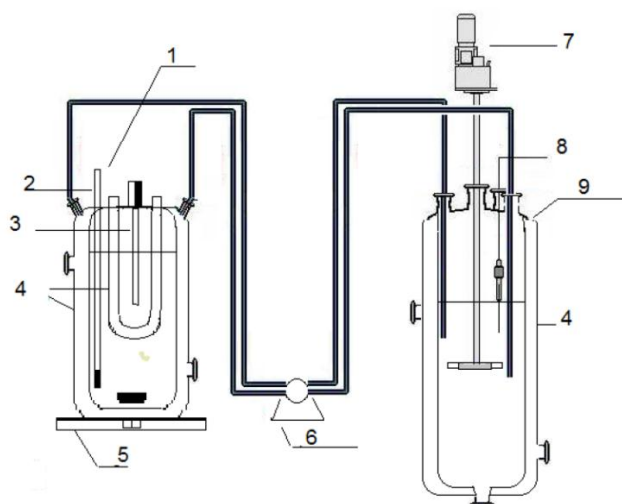


Figura 8. Montaje experimental para los foto-procesos: fotólisis, fotólisis/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y foto-Fenton. 1-reactor fotoquímico, 2-termómetro, 3-lámpara UV, 4-sistema de enfriamiento, 5-sistema de agitación magnética, 6-bomba peristáltica, 7-agitador mecánico, 8-toma de muestra, 9-reactor auxiliar

### 2.3.5.1 Estudio del paracetamol

En los experimentos de fotólisis se estudia la influencia del valor del pH inicial de la solución utilizando tres valores diferentes de pH (2,6; 5,5 y 8). Para la intensificación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se utilizan diferentes concentraciones de oxidante (13,9 y 41,7 mmol L<sup>-1</sup>) correspondiente a una y tres veces la relación estequiométrica de la reacción de oxidación (R.68) a pH 2,6. Para los experimentos de foto-Fenton se utilizaron las mismas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y concentraciones diferentes de iones Fe<sup>2+</sup> (FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O) según un diseño experimental 2<sup>2</sup>. Las concentraciones de iones Fe<sup>2+</sup> utilizadas fueron 0,30 y 0,90 mmol L<sup>-1</sup>.

### 2.3.5.2 Estudio de la ciprofloxacina

En los experimentos de fotólisis se evaluó la influencia del pH inicial de la solución. Se estudiaron cuatro valores diferentes de pH (3; 5; 7 y 9). Para la intensificación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se estudiaron a pH 3 diferentes concentraciones de oxidante (7,1; 14,2; 70,9; 141,9 y 212,8 mmol L<sup>-1</sup>) correspondiente a media, una, cinco, diez y quince veces la relación estequiométrica de la reacción de oxidación (R.67). Los experimentos de foto-Fenton se realizaron en base a un diseño experimental 3<sup>2</sup> (Tabla 20), variando la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seleccionada en el estudio anterior entre cinco y quince veces y la concentración de iones Fe<sup>2+</sup> en función de una relación molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> que varía entre 2 y 10.

Tabla 20. Diseño experimental 3<sup>2</sup> para los experimentos de UV/Fenton para la CIP

Punto del diseño	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (mmol L <sup>-1</sup> )	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/c(Fe <sup>2+</sup> )
(1,-1)	212,8	10
(1, 0)	212,8	6
(1; 1)	212,8	2
(-1,-1)	70,9	10
(-1, 0)	70,9	6
(-1,1)	70,9	2
(0,-1)	141,9	10
(0,0)	141,9	6
(0, 1)	141,9	2

### 2.3.5.3 Efecto de la matriz inicial

#### 2.3.5.3 Estudio del proceso foto-Fenton a escala de banco con radiación solar

Este estudio se realizó con agua técnica y agua residual real dopados con PAR y CIP para evaluar el efecto matriz. Para el estudio a escala de banco con agua técnica y agua residual real (afluente A) se utilizó una instalación experimental compuesta por un reactor fotoquímico, de acero inoxidable, un tanque homogeneizador de cinc galvanizado y una bomba peristáltica. Este sistema funciona a ciclo cerrado. La bomba garantiza la circulación del fluido a  $1 \text{ L min}^{-1}$  para todos los experimentos. La instalación experimental se muestra en la figura 9 ([Anexo B](#), Figura B5). En esta instalación se utiliza la radiación solar como fuente de irradiación.

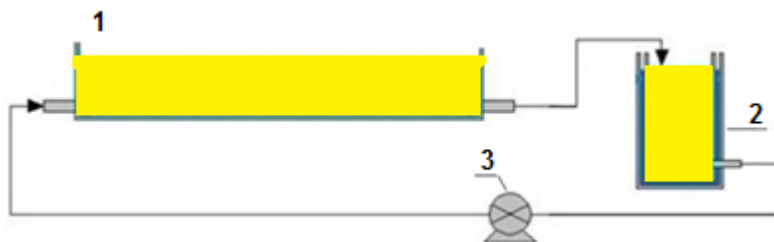
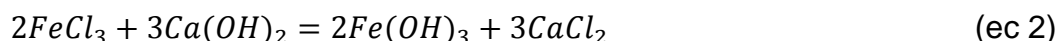


Figura 9. Esquema del reactor fotoquímico a escala de banco: 1. reactor plano de canal abierto; 2. tanque homogeneizador; 3. bomba peristáltica

La intensidad de la radiación solar se midió con un piranómetro M-80M. Los valores de radiación solar UV de los rangos UVB (290-320 nm) y UVA (320-400 nm) fueron calculados empleando un modelo de transferencia radiativa. El volumen de trabajo fue de 19,6 L. Los experimentos con agua técnica se realizaron por triplicado y con agua residual real por duplicado. La concentración del reactivo Fenton que se empleó fue la mejor condición obtenida en los experimentos a escala de laboratorio, que corresponde a diez veces la relación  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ . Esta muestra se tomó a la entrada de la planta de tratamiento de aguas residuales “María del Carmen”, en Boyeros, La Habana, Cuba ( $23^\circ 02' 24,3'' \text{N}$   $82^\circ 24' 30,0'' \text{W}$ , [Anexo A](#), Figura A1).

### 2.3.5.4 Precipitación del hierro residual en el sistema a escala de banco tratado con reactivo Fenton

Una vez terminado el tratamiento con el reactivo Fenton, la solución tratada presenta un contenido elevado de hierro el cual es necesario eliminar. Las muestras se tratan con hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), el cual neutraliza el medio ácido de la solución y forma además una disolución coloidal de hidróxido de hierro III. Se realizaron los cálculos para determinar la masa de  $\text{Ca(OH)}_2$  necesaria para neutralizar el medio y precipitar el hierro residual a partir de las ecuaciones 1 y 2:



Se siguió el comportamiento de la concentración de hierro en el tiempo, tomándose muestras antes del tratamiento de precipitación y después de añadir 21 mL de una solución de  $\text{Ca(OH)}_2$  al 10% (lechada de cal). Las muestras fueron tomadas a los cinco, diez, veinte y treinta minutos y manteniendo una agitación constante de  $400 \text{ min}^{-1}$ . Posteriormente las muestras se filtraron y se analizaron por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) según epígrafe 2.4.4.

## 2.4 Métodos analíticos

### 2.4.1 Cromatografía líquida de alta resolución

El seguimiento de las concentraciones de PAR y CIP en los experimentos relacionados con la técnica de US, radiación gamma a escalas de laboratorio y foto-Fenton a escala de banco se realizaron por HPLC en un cromatógrafo SHIMADZU (Prominensce High Preassure) equipado con un detector de arreglo de diodo (DAD UV/Vis SHIMADZU SPD-M20A). Para el PAR se utilizó una columna de fase reversa Shim Pack CLC C8 (M), con una longitud de 250 mm y un diámetro interior de 4,6 mm, rellena de sílica esférica de 5  $\mu\text{m}$ . La velocidad de la fase móvil fue de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  y la temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . El volumen de inyección y la longitud de onda fueron de 10  $\mu\text{L}$  y 254 nm respectivamente. La fase móvil fue una mezcla al 90%:10% (v/v) de agua acidificada con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a pH 2 y  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Para la CIP se utilizó una columna de fase reversa C18 (Phenomenex Synergi Fusion), con una longitud de 125 mm y un diámetro interior de 4 mm, rellena de sílica esférica de 5  $\mu\text{m}$ . La fase móvil fue una mezcla al 90:10% (v/v) de agua acidificada con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a pH

3 y CH<sub>3</sub>CN. La velocidad de la fase móvil fue de 1 mL min<sup>-1</sup> y la temperatura de separación fue de 40°C. El volumen de inyección y la longitud de onda fueron de 10 µL y 278 nm respectivamente.

En los experimentos relacionados con los foto-procesos y la ozonización a escala de laboratorio el seguimiento de la concentración de PAR y CIP se realizó por HPLC en un cromatógrafo equipado con un detector de arreglo de diodo (UV/Vis Varian ProStar 310). Para el PAR se utilizó una columna de fase reversa Prontosil C18, con una longitud de 250 mm y un diámetro interior de 4 mm, rellena de sílica esférica de 5 µm. La fase móvil consistió en una mezcla al 90%:10% (v/v) de agua acidificada con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a pH 2 y CH<sub>3</sub>CN, con una velocidad de flujo de 0,25 mL min<sup>-1</sup> y una temperatura de separación fue de 30°C. El volumen de inyección y la longitud de onda fueron de 20 µL y 254 nm respectivamente. Para la CIP se utilizó una columna de fase reversa C18, con una longitud de 250 mm y un diámetro interior de 4,6 mm, con un relleno de sílica esférica de 5 µm. La fase móvil utilizada fue una mezcla de 85:15% (v/v) de agua acidificada con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a pH 2 y CH<sub>3</sub>CN a una velocidad de 1,5 mL min<sup>-1</sup> y una temperatura de 40°C. El volumen de inyección y la longitud de onda fueron de 20 µL y 278 nm respectivamente.

Las concentraciones de PAR y CIP se determinaron en cada caso utilizando una calibración externa (curva de calibración). La curva de calibración se renovó o verificó antes de cada análisis y el error relativo de determinación de la concentración para cada caso fue inferior al 1%. En todos los casos el cálculo del por ciento de degradación se realizó mediante la ecuación 5.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\% \quad (\text{Ec. 5})$$

donde  $c_0$  es la concentración inicial del fármaco en disolución y  $c$  la concentración a un tiempo  $t$ .

#### 2.4.2 Carbono orgánico total

El COT expresa la medida del contenido de compuestos orgánicos presentes en una solución acuosa. Se determina por la diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI) presentes en la solución. La muestra se inyecta en el analizador de carbono (SHIMADZU TOC-5050A), donde las moléculas orgánicas se oxidan totalmente a 850°C en presencia de un catalizador de platino. Para medir el COT es necesario



primero eliminar el carbono inorgánico presente en la solución, el cual está principalmente en forma de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), monohidrógenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y dihidrógenocarbonato ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Al adicionar algunas gotas de ácido ortofosfórico concentrado se produce  $\text{CO}_2$  y se desgasifica con una corriente de nitrógeno. La cantidad de  $\text{CO}_2$  producida por la oxidación se mide con un espectrómetro infrarrojo. Estas mediciones se realizan por duplicado, y si la diferencia entre ellas es superior al 2%, entonces se realiza una tercera medición. Los límites de detección según el suministrador son  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  para el CT y el CI respectivamente. El porcentaje de mineralización de las muestras se determina mediante la ecuación 6.

$$\% \text{ Mineralización} = \frac{COT_0 - COT}{COT_0} \cdot 100\% \quad (\text{Ec. 6})$$

donde  $COT_0$  es la concentración de carbono orgánico total inicial de la disolución y  $COT$  es la concentración de carbono orgánico total al tiempo  $t$ . Para una concentración teórica de PAR de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  el valor de  $COT$  es  $63,50 \text{ mg L}^{-1}$ . Para una concentración teórica de CIP de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  el valor de  $COT$  es  $61,56 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 2.4.3 Determinación del ozono disuelto en agua

Para determinar la concentración de  $\text{O}_3$  disuelto en agua durante los experimentos de ozonización se utilizó el método colorimétrico basado en la decoloración del trisulfonato índigo de potasio en su reacción con el  $\text{O}_3$  ([Hoigné y Bader, 1983](#)).

### 2.4.4 Análisis del agua residual real

El agua residual real se caracterizó previamente según lo establecido en la norma cubana para el vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado ([NC 27:2012](#)). Para el estudio con el agua residual real las muestras se tomaron en botellas de vidrio color ámbar de 2,5 L de capacidad. Las mismas se mantuvieron en refrigeración ( $4^\circ\text{C}$ ). Para su análisis las muestras se filtraron a temperatura ambiente con filtros de celulosa de densidad media. Todos los parámetros se determinaron según los métodos normalizados para el análisis de aguas y aguas residuales (APHA 2005): potencial de hidrógeno (pH) (4500-H<sup>+</sup>B), empleando un pH-metro pHSJ-3F; conductividad eléctrica (CE) (2510 B), utilizando un conductímetro DDSJ-308F; DQO (5220 B), por el método de reflujos abiertos; DBO<sub>5</sub> (5210 D), por el método respirométrico

en sistema Oxitop; Hierro (3111-B), por EAA empleando un espectrofotómetro GAA.PNO.04; fósforo total (4500-P D) utilizando un espectrofotómetro INESA UV-visible Rayleigh UV-2601; sólidos sedimentables (2540 F); materia flotante (2530 A).

#### 2.4.5 Análisis estadístico de los resultados

Para el análisis estadístico de los resultados se utiliza el programa Statgraphics Centurion XV. Este programa se emplea para el cálculo de la media, la desviación estándar, el intervalo de confianza, el coeficiente de variación y el ajuste de los modelos por regresión múltiple. Para determinar los coeficientes significativos se emplea el procedimiento de eliminación secuencial de los coeficientes no significativos por el estadígrafo de Student y para evaluar el ajuste del modelo se utiliza el criterio de Fisher. En todos los casos se trabajó con un 95% de confiabilidad.

#### 2.5 Evaluación de la eficiencia energética de cada proceso

Para valorar la eficiencia energética del proceso de degradación se utilizaron dos criterios. El primero de ellos es la Energía Eléctrica por Orden de Magnitud referido a la degradación ( $EE/O_D$ ) ([Bolton y Carter, 2018](#)). Este indicador se calcula por la ecuación 7 y representa la energía necesaria para degradar un litro de disolución contaminada.

$$EE/O_D = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log \frac{c_0}{c}} \quad (\text{Ec.7})$$

donde P es la potencia de consumo energético (kW), t el tiempo de irradiación (h), V el volumen de agua tratada (L),  $c_0$  y c son las concentraciones ( $\text{mg L}^{-1}$ ) inicial y final al tiempo t respectivamente.  $EE/O_D$  se expresa en  $\text{kWh L}^{-1}$ . Para el cálculo de la potencia se tuvo en cuenta la potencia de todos los equipos consumidores de energía eléctrica que intervienen en cada proceso ([Anexo C](#), Tabla C1). Además de las fuentes de energía externas necesarias para garantizar el proceso de oxidación (lámparas UV, generador de US, generador de  $\text{O}_3$ , etc), se incluyeron los agitadores, bombas peristálticas, crio-termostatos, entre otros, según el proceso. Igualmente se determinó este mismo indicador de eficiencia referido a la mineralización (ecuación 8), el cual brinda una idea de la energía empleada para la conversión de los fármacos y sus metabolitos a dióxido de carbono y agua.

$$EE / O_M = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log \frac{COT_0}{COT}} \quad (\text{Ec.8})$$

donde COT y COT<sub>0</sub> son las concentraciones iniciales y finales de carbono orgánico total en el sistema.

# Capítulo III

## Resultados y discusión

## Capítulo 3. Resultados y discusión

### 3.1 Procesos sin aporte de energía externa

#### 3.1.1 Reacción Fenton

Para las condiciones de experimentación se estudió inicialmente la influencia del oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre la degradación y mineralización del PAR y la CIP. De esta forma se verifica o no la ocurrencia de alguna degradación en la ausencia del catalizador  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ . Para ello se tomaron concentraciones superiores a la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralización total de ambas moléculas. En el caso del PAR los resultados obtenidos mostraron que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  a una concentración de  $41,7 \text{ mmol L}^{-1}$ , correspondiente a tres veces la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralización de esta molécula, degradó sólo un 2% en 5 horas de reacción ([Anexo C](#), Tabla C2). Resultados similares se obtuvieron en el caso de la CIP, donde para una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $70,9 \text{ mmol L}^{-1}$ , correspondiente a cinco veces la cantidad estequiométrica necesaria teóricamente para la mineralización total de la molécula, la degradación alcanzó sólo un valor de 3,1% ([Anexo C](#), Tabla C3). Los resultados obtenidos muestran que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  no degrada las moléculas en estudio durante el tiempo de reacción (300 minutos) para las concentraciones escogidas, lo que confirma la necesidad de catalizadores o fuentes de energía externa para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en especies más reactivas capaces de degradar los contaminantes. Al combinar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando la concentración estequiométrica  $13,9$  y  $14,2 \text{ mmol L}^{-1}$  para el PAR y la CIP, respectivamente, con el catalizador  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , en concentraciones  $2,31$  y  $2,36 \text{ mmol L}^{-1}$  para el PAR y la CIP, respectivamente, correspondiente en cada caso a una relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  igual a 6, los resultados muestran una desaparición casi total de las moléculas en los primeros 15 minutos. En la figura 10 se pueden observar los resultados de la reacción Fenton para cada caso ([Anexo C](#), Tablas C4 y C5). El empleo del reactivo Fenton para ambos fármacos en las condiciones de concentraciones estudiadas para cada una de ellos, aumentó la degradación en los primeros 15 minutos de reacción a más de un 90%. El COT decreció rápidamente en este mismo tiempo para luego estabilizarse, alcanzando valores de mineralización de un 43,7% y un 30,3% para el PAR y la CIP, respectivamente, al cabo de los 60 minutos de reacción. Velichkova ([Velichkova, 2014](#)) reportó una degradación completa del PAR en los primeros 15 minutos de reacción y una mineralización de un 33% después de 5 horas de reacción

para una  $c(\text{Fe}^{2+})$  igual a  $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$  y una  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  igual a  $28 \text{ mmol L}^{-1}$ . En ese estudio la mineralización resultó inferior al de esta investigación, lo cual puede estar condicionado, por una relación de  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  superior, donde una concentración elevada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduce a la reacción con los radicales  $\text{HO}^\bullet$ . Esto se debe a que en exceso de peróxido y con altas concentraciones de  $\text{HO}^\bullet$ , tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio en la oxidación. Gupta y Garg ([Gupta y Garg, 2017](#)) reportaron para una disolución de CIP de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  una degradación de un 70% y una mineralización de un 55% en una hora de reacción para una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $14,2 \text{ mmol L}^{-1}$  y de iones  $\text{Fe}^{2+}$  igual a  $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$  para una hora de reacción. Los resultados obtenidos en la mineralización por Gupta y Gar son superiores a los de esta investigación indicando una mejor relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  igual a 10. Si se observan los resultados obtenidos por otros autores se puede apreciar un comportamiento similar con una desaparición completa del contaminante en los primeros minutos de reacción y un grado de mineralización inferior en dependencia del compuesto en sí y de las concentraciones empleadas del reactivo Fenton ([Velásquez et al., 2014](#); [de Luna et al., 2013](#); [Sabri et al., 2012](#)).

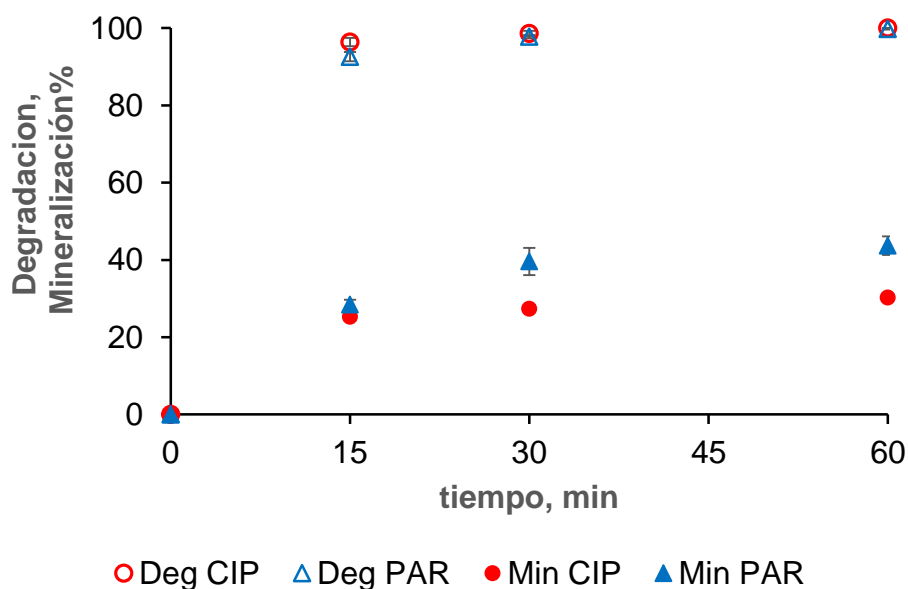


Figura 10. Degradación y mineralización de PAR y la CIP por el proceso Fenton homogéneo ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).  $c_0(\text{PAR})^* = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_0(\text{CIP})^{**} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0 = 2,6$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2)^* = 13,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+})^* = 2,31 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2)^{**} = 14,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+})^{**} = 2,36 \text{ mmol L}^{-1}$

Los resultados obtenidos en estos experimentos sirven de punto de partida para el estudio posterior de la combinación de los PAOs de interés en esta investigación con el reactivo Fenton y su posterior comparación en cuanto a la eficiencia de cada uno.

### 3.1.1.2 Conclusiones parciales

El proceso Fenton homogéneo resultó ser un proceso eficiente para la degradación del PAR y la CIP. La degradación en los primeros 15 minutos de reacción alcanzó valores superiores a un 90% en ambos casos. Sin embargo la mineralización de un 43,7% y un 30,3% para el PAR y la CIP, respectivamente, toma un mayor tiempo en comparación a la degradación. Esto evidencia la presencia en la solución de subproductos de degradación, difíciles de eliminar por este proceso.

### 3.1.2 Procesos de ozonización

#### 3.1.2.1 Influencia de la concentración de ozono

Un estudio preliminar permitió establecer los parámetros de  $Q_g$  ( $30 \text{ L h}^{-1}$ ) y  $v_{agit}$  ( $500 \text{ min}^{-1}$ ) para la realización de los experimentos de ozonización. En estas condiciones se estudió la influencia de la concentración de  $O_3$  en la mineralización de la CIP. Para ello se escogieron tres valores de concentración en fase gaseosa, 13, 48 y  $80 \text{ gN m}^{-3}$ , los cuales representan una concentración de  $O_3$  en disolución igual a 4,5; 18 y  $36 \text{ gN m}^{-3}$ , calculadas a partir del método índigo. Las concentraciones en fase gaseosa se corresponden con las mínima, media y máxima proporcionadas por el generador de  $O_3$  para el  $Q_g$  ( $O_3$ ) de  $30 \text{ L h}^{-1}$  y representan un exceso molar de  $O_3$  respecto al contaminante (concentración de  $O_3$ /concentración de CIP) de 45, 180 y 360 veces respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 11 ([Anexo C](#), Tabla C6).

Se puede apreciar como la degradación y la mineralización de la CIP aumentan al aumentar la concentración de  $O_3$ . La CIP se degrada casi totalmente en los primeros 15 minutos de reacción para las dos mayores concentraciones de  $O_3$  estudiadas y a los 30 minutos la degradación es máxima para las tres concentraciones estudiadas. En el caso de la mineralización esta diferencia se hace más marcada a los 30 minutos de reacción, sin embargo la misma tiende a desaparecer a medida que se avanza en la reacción entre las concentraciones de  $O_3$  igual a 48 y  $80 \text{ gN m}^{-3}$ . Aplicando la prueba de múltiples rangos (LSD de Fisher) se determina que para los resultados en la mineralización obtenidos a los 30 minutos de reacción existe una diferencia significativa para la concentración de  $O_3$

igual a  $13 \text{ gN m}^{-3}$  y las mineralizaciones obtenidas a las concentraciones de  $\text{O}_3$  igual a 48 y  $80 \text{ gN m}^{-3}$  y que no existe diferencia significativa entre estas dos últimas ([Anexo E](#), Tabla E1).

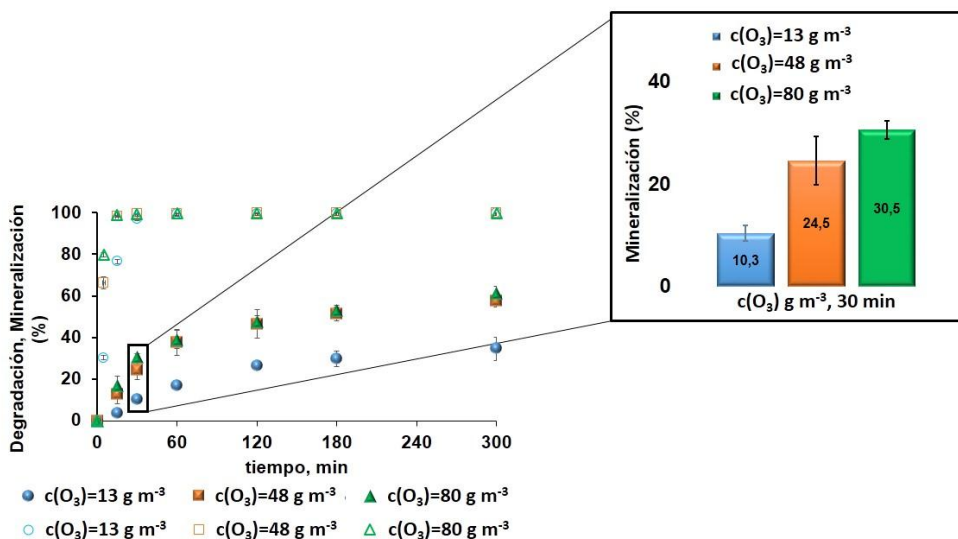


Figura 11. Influencia de la concentración de  $\text{O}_3$  en fase gaseosa en la degradación (símbolos vacíos) y mineralización (símbolos rellenos) de la CIP por el proceso de ozonización,  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T=30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0=3$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $v_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$

Un estudio realizado por De Witte y colaboradores ([De Witte et al., 2009a](#)) reportaron un aumento en la degradación de la CIP al aumentar la concentración de ozono empleada a pH 7. Esto puede ser explicado por la formación de una mayor cantidad de especies reactivas en la solución. Teniendo en cuenta que los valores de mineralización no muestran diferencias significativas para las concentraciones más altas de ozono estudiadas se escoge como concentración de trabajo, la concentración de  $\text{O}_3$  igual a  $48 \text{ gNm}^{-3}$ .

### 3.1.2.2 Influencia del pH de la disolución

Debido a los diferentes valores de  $\text{pK}_a$  que presenta la CIP ([Anexo D](#), Figura D1) la molécula se encuentra disociada para los valores de pH investigados. Cuando se hace un estudio de la influencia del pH inicial (Figura 12, [Anexo C](#), Tabla C7) se debe tener en cuenta la reactividad de la especie de la CIP disociada con el  $\text{O}_3$  por vía directa, así como con los radicales  $\text{HO}^\bullet$ . La CIP se degrada a cualquier valor de pH investigado en



los primeros 15 minutos, superando el 95% en todos los casos, lo que evidencia la presencia de dos vías de reacción; la vía molecular o directa y la vía radicalica o indirecta. Sin embargo, es evidente que con la mineralización no ocurre lo mismo. Con el avance de la reacción la mineralización aumenta con el aumento del pH. Se alcanza un 50,3% a pH 11 a los 30 minutos, lo cual duplica el valor obtenido a pH 3 (24,5%). A partir de los 30 minutos la mineralización a pH básico supera aproximadamente entre 1,5-1,6 veces la mineralización a pH 3 durante todo el tiempo de reacción. Estos resultados muestran que la mineralización es más eficiente por vía radicalica que por vía molecular.

De Witte y colaboradores ([De Witte et al., 2009a](#)) reportaron una velocidad de degradación de la CIP más rápida para pH 3 y 10 que a pH 7, explicando la ozonización directa de la CIP a pH 3. Estos resultados son diferentes a los obtenidos por Balcioğlu y Ötker ([Balcioğlu and Ötker, 2003](#)) que reportaron una degradación más rápida para una formulación veterinaria conteniendo la enrofloxacin, antibiótico del grupo de la quinolonas, a pH 7, indicando, de una parte, que a este pH la formación de radicales HO<sup>•</sup> es mayor que a pH 3 y por otra que a valores de pH básicos estos radicales HO<sup>•</sup> formados pueden reaccionar con aditivos inorgánicos presentes en este grupo de antibióticos, los cuales actúan como captadores de radicales. No obstante a esto, reportaron una eliminación mayor de la enrofloxacin a pH básico respecto a pH 3.

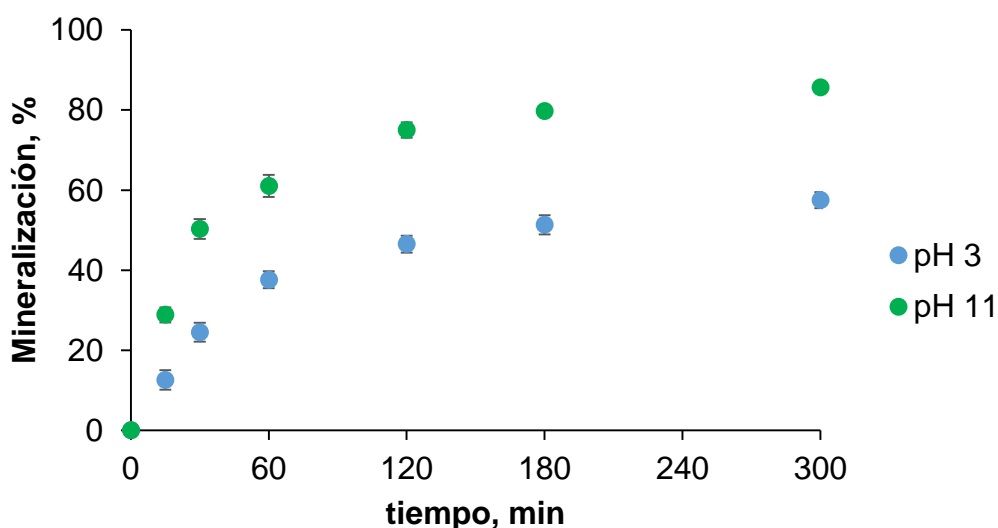


Figura 12. Influencia del pH inicial de la disolución en la degradación (símbolos vacíos) y mineralización (símbolos rellenos) de la CIP por el proceso de ozonización,  $c_o(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3)= 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$

Teniendo en cuenta que el  $O_3$  puede reaccionar con los contaminantes por dos vías, es necesario estudiar el mecanismo que predomina en la degradación de la CIP. El reactivo utilizado como aceptor de radicales fue el terbutanol ( $C_4H_{10}O$ ), el cual se agregó a la mezcla reaccionante en dos concentraciones superiores a las de  $O_3$ , 50 y 100  $mmol L^{-1}$ . El terbutanol tiene una constante cinética de reacción con los radicales  $HO^\bullet$  igual a  $6 \times 10^8 L mol^{-1} s^{-1}$  y con el  $O_3$  menor que  $0,003 L mol^{-1} s^{-1}$  ( $\frac{k_{HO^\bullet}}{k_{O_3}}$  igual a  $2 \times 10^{11}$ ) ([De Witte et al., 2009a](#)), lo cual lo hace un buen reactivo para el estudio del mecanismo de reacción. Teniendo en cuenta que la concentración de  $O_3$  gaseoso empleada es  $48 gN m^{-3}$  y que representa una concentración de  $18 gN m^{-3}$  ( $0,38 mmol L^{-1}$ ) en fase acuosa, las relaciones molares  $C_4H_{10}O/O_3$  utilizadas fueron 131 y 263. Este estudio se realizó a pH 3 y 11. Los datos obtenidos a pH 3 ([Anexo C](#), Tabla C8) muestran que la adición del  $C_4H_{10}O$  no afectó de manera significativa la degradación de la CIP. Se aprecia una ligera diferencia en los primeros cinco minutos para alcanzar una degradación casi total con o sin la adición del terbutanol a cualquier concentración. Si bien a este valor de pH la formación de radicales  $HO^\bullet$  es muy baja, se puede asegurar que existe la oxidación directa de la CIP por el  $O_3$ . Sin embargo a pH 11 (Figura 13, [Anexo C](#), Tabla C8) se muestran resultados que indican la existencia del mecanismo de reacción con radicales  $HO^\bullet$ . A la mayor concentración de  $C_4H_{10}O$  empleada la degradación de la CIP solamente alcanza un 58% a los 15 minutos para luego estabilizarse en este valor si se compara con el 99,9% de degradación cuando no se le añade el  $C_4H_{10}O$ . Esto evidencia que el  $C_4H_{10}O$  reacciona con los radicales disminuyendo la degradación de la CIP. A altos valores de pH hay que tener en cuenta la reactividad de la molécula en su estado de disociación con el  $O_3$  y la mayor descomposición del  $O_3$  en radicales  $HO^\bullet$  a pH básicos. Resultados similares en el estudio del mecanismo de reacción fueron reportados por De Witte y colaboradores ([De Witte et al., 2009a](#)). Estos autores reportaron igualmente que el perfil de degradación de la CIP al adicionar el terbutanol a pH 3 confirma la prevalencia de la vía molecular sobre la radicalica a pH ácidos.

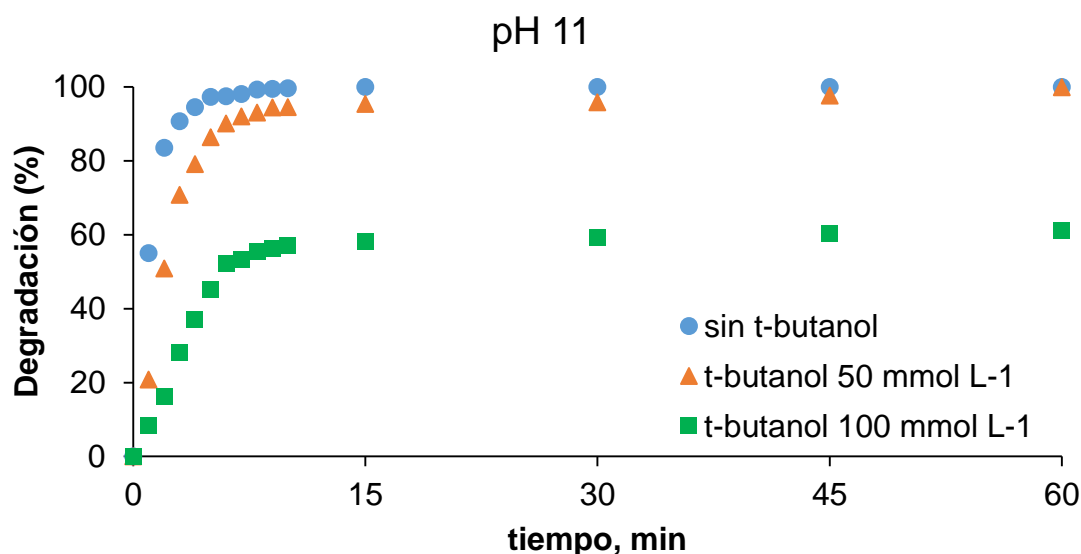


Figura 13. Influencia de la adición del t-butanol a la reacción durante la degradación de la CIP por el proceso de ozonización  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3)= 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$

### 3.1.2.3 Combinación del ozono con el peróxido de hidrógeno

La combinación del  $\text{O}_3$  con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se estudió para los parámetros de operación previamente establecidos a pH 3. En la figura 14 ([Anexo C](#), Tabla C9), se muestran los resultados de la degradación y de la mineralización de la CIP para diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las concentraciones empleadas se corresponden a media, una, cinco, diez y quince veces la relación estequiométrica de la reacción de oxidación de la CIP (R.67). La mineralización de la CIP se ve favorecida cuando se combina el  $\text{O}_3$  con la mitad de la concentración estequiométrica respecto a la ozonización sin  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un aumento de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  va en detrimento de esta mineralización. Esto se verifica aplicando la prueba de múltiples rangos (LSD de Fisher) determinando que para los resultados obtenidos a los 30 minutos de reacción existe una diferencia significativa entre la mineralización obtenida a la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  correspondiente a la mitad y una vez la estequiometría necesaria para la oxidación de la CIP con este oxidante ([Anexo E](#), Tabla E2). Esta prueba también determina que no existen diferencias significativas en los resultados de la mineralización para la ozonización sola sin oxidante y la combinación de la ozonización con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en una concentración equivalente a la mitad de la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación de la CIP. La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  promueve la formación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  por descomposición del  $\text{O}_3$  lo cual explica el

incremento en la mineralización de la CIP para la concentración más baja de  $H_2O_2$  estudiada. Por el contrario un aumento de la concentración de este oxidante puede inhibir el proceso de oxidación debido a la recombinación de los radicales  $HO^\bullet$  o al comportamiento de captor de radicales que manifiesta el  $H_2O_2$  cuando se encuentra en altas concentraciones. Resultados similares para este tipo de proceso fueron reportados por otros autores ([Balcioğlu and Ötker 2003](#); [Rosal et al., 2008](#); [De Witte et al., 2009a](#)).

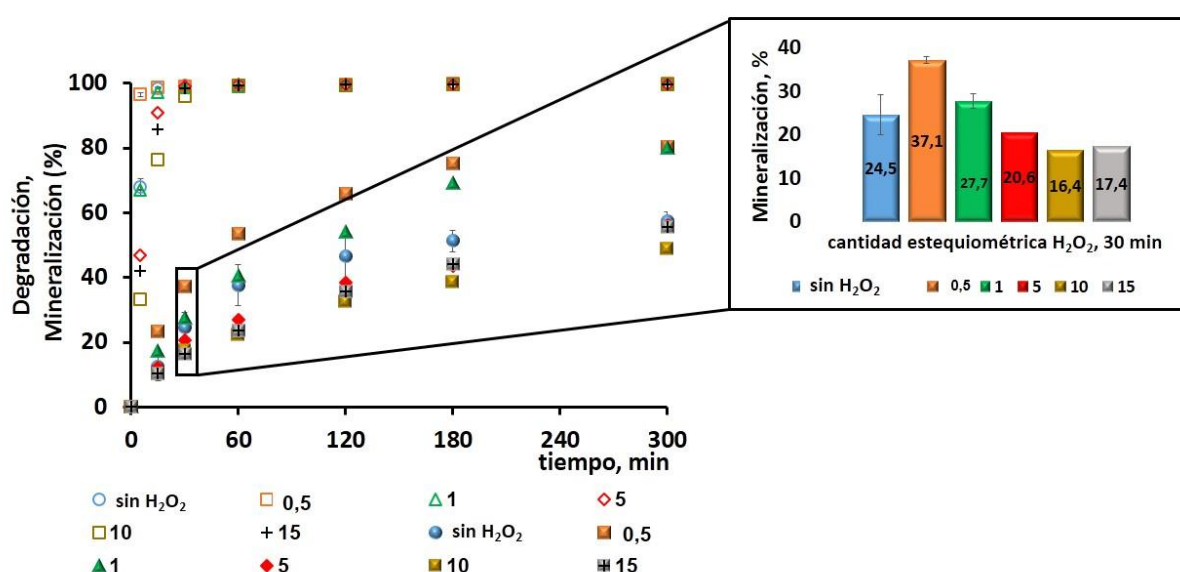


Figura 14. Influencia de la concentración de  $H_2O_2$  en la degradación (símbolos vacíos) y mineralización (símbolos rellenos) de la CIP por el proceso de ozonización,  $c_0(CIP)=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $pH=3$ ;  $T=30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(O_3)=30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(O_3)=48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{agit}=500 \text{ min}^{-1}$

### 3.1.2.4 Ozonización catalítica homogénea y heterogénea

El empleo de catalizadores metálicos acelera la descomposición del  $O_3$  favoreciendo la formación de radicales. Esto conduce a que predomine el mecanismo por la vía radicalica y generalmente a un aumento de la eficiencia global de la oxidación ([Rodríguez et al., 2008](#)). En el caso de los catalizadores heterogéneos, donde además podría ocurrir la adsorción del contaminante, existen ventajas adicionales como el ataque de los radicales  $HO^\bullet$  a las moléculas del contaminante adsorbidas sobre el catalizador. Un estudio preliminar de la cinética de adsorción muestra que la adsorción de la CIP en la zeolita Fe/MFI es muy lenta. Los resultados obtenidos muestran menos de un 5% de eliminación de la molécula en la disolución. Esto puede explicarse por un proceso de exclusión

debido al tamaño de la CIP cuyas dimensiones moleculares son mayores (13,2 Å; 7,8 Å; 3,7 Å) (Stewart, 2012) que las dimensiones de los canales y poros de la zeolita 5,3 x 5,6 Å y 5,1 x 5,5 Å (Pearce, 1975). A pH 3, la mayor parte de las moléculas de CIP poseen una carga global positiva ( $CIP^{3+}$ ) con un valor de  $pK_{a1}$  de 3,64 (Anexo D, Figura D1). Teniendo en cuenta el bajo valor del  $pH_{pzc}$  de la zeolita (2,6), el intercambio es de unos pocos cationes en estas condiciones. En la figura 15 (Anexo C, Tabla C10) se muestra el efecto que tiene la ozonización simple y la ozonización con la adición de dos catalizadores diferentes (uno en fase homogénea ( $FeSO_4 \times 7H_2O$ ) y otro en fase heterogénea (Fe/MFI)) en la degradación y la mineralización de la CIP. Se observa que ocurre una rápida degradación durante la ozonización simple y la ozonización catalítica en sus dos variantes a los 15 minutos, siendo superior con el empleo de los catalizadores. A los 15 minutos de reacción se alcanza una degradación casi total de la CIP para todos los casos. Sin embargo, la mineralización muestra para la ozonización catalítica valores superiores que para la ozonización simple a este mismo tiempo de reacción. Una cantidad importante de COT (cerca de un 60%) queda remanente en la solución sin mineralizarse a los 15 minutos, aunque en el caso del empleo del Fe/MFI, una parte de los subproductos pudiera quedar adsorbida en el catalizador.

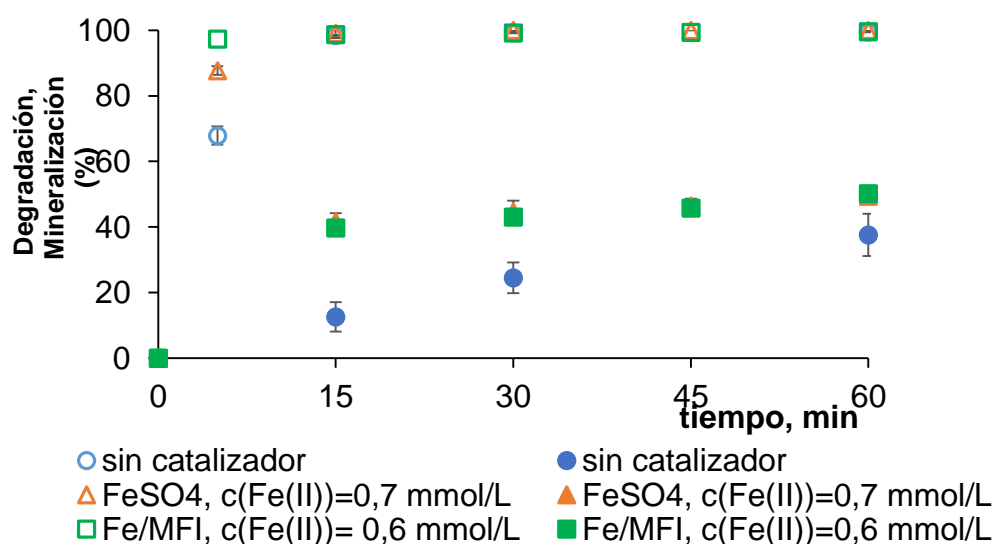


Figura 15. Efecto de la adición de un catalizador de hierro (II) en forma homogénea ( $FeSO_4 \times 7H_2O$ ) y en forma heterogénea (zeolita Fe/MFI) en la degradación (símbolos vacíos) y mineralización (símbolos rellenos) de la CIP por el proceso de ozonización.  $c_0(CIP) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $pH = 3$ ;  $T = 30^\circ C$ ;  $Q_g(O_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(O_3) = 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{agit} = 500 \text{ min}^{-1}$ ;  $c(Fe^{2+})_{homogéneo} = 0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(Fe^{2+})_{heterogéneo} = 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$

Estos resultados podrían deberse a dos efectos; primero a la formación de radicales debido a la adsorción de  $O_3$  sobre la superficie del catalizador y su descomposición posterior que conduce a la formación de radicales  $O^\bullet$  unidos a la superficie y radicales  $HO^\bullet$ , que son especies oxidativas activas ([Kasprzyk et al., 2003](#)), y también a una mejora en la adsorción de algunos subproductos de menor tamaño producidos durante la ozonización, que pudieran difundir y ser adsorbidos en sitios activos de la zeolita, mejorando así la tasa de eliminación de la CIP en la interfase sólido-líquido. Además, pueden ocurrir reacciones de oxidación de la CIP en la fase líquida cerca de la superficie.

Basado en estudios previos que revelan la formación de subproductos de oxidación durante la ozonización de la molécula CIP, como compuestos desalquilados e hidroxilados, con tamaño y masa molecular más pequeños que la molécula CIP ([De Witte et al., 2008](#); [Liu et al., 2012](#)), se experimentó un proceso secuencial: una ozonización instantánea de la solución de CIP durante 5 minutos para transformar la molécula de CIP en subproductos, seguido de un proceso de adsorción para eliminar los subproductos de oxidación de tamaño pequeño. Desafortunadamente, estos subproductos de ozonización apenas se adsorben, como se puede ver en la figura 16 ([Anexo C](#), Tabla C11). Sin embargo, se obtiene un mejor resultado cuando se emplea el proceso de ozonización catalítica en lugar de la adsorción sola. Bajo tales condiciones, se encuentra una mejora notable en la eficiencia, alcanzando hasta un 50% de mineralización después de 40 minutos de ozonización catalítica heterogénea. Sui y colaboradores ([Sui et al., 2012](#)) obtuvieron resultados similares donde se logró una reducción del COT del 38% usando ozonización catalítica heterogénea promovida por  $MnO_2$  soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCN, por sus siglas en inglés Multi-Walled Carbon Nanotubes); donde un 30% de CIP permaneció adsorbido en la superficie del  $MnO_2$ /MWCN. Por lo tanto, el 25% del COT eliminado en la ozonización simple en comparación con el 39% obtenido después de 25 minutos indica que la presencia de la zeolita Fe/MFI aumenta la eliminación del COT. La zeolita Fe/MFI parece proporcionar una superficie donde los subproductos de oxidación de la CIP se adsorben y reaccionan con radicales generados a partir de la interacción del  $O_3$  con los sitios activos de la superficie de esta.

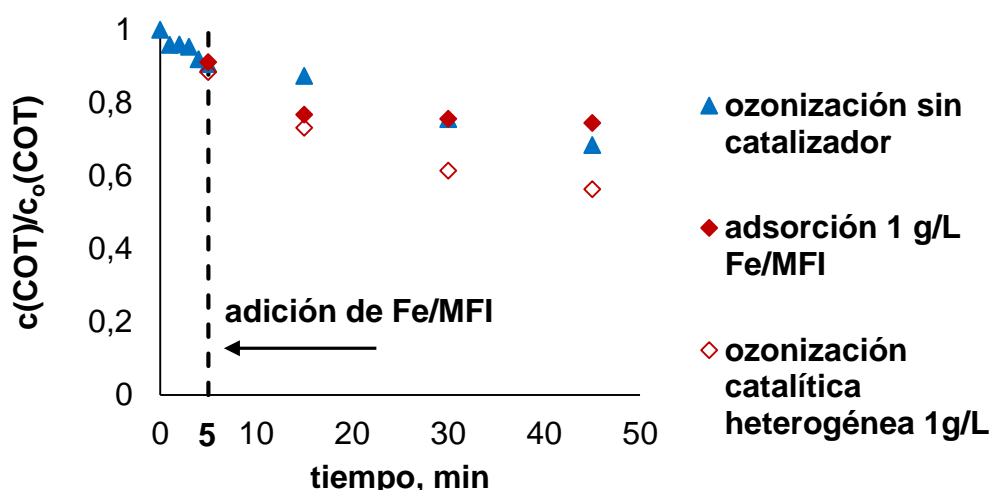


Figura 16. Variación de la concentración del COT (adimensional) en la ozonización sin catalizador durante 45 min, en la ozonización sin catalizador durante 5 min seguida de 40 min de adsorción en la zeolita Fe/MFI ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), y en la ozonización sin catalizador durante 5 min seguida de 40 min de ozonización catalítica heterogénea con la zeolita Fe/MFI ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ),  $C_o(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ;  $T=30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(\text{O}_3)=30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3)=48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{\text{agit}}=500 \text{ min}^{-1}$

Para evaluar este comportamiento, se usaron diferentes concentraciones de zeolita. La figura 17 ([Anexo C](#), Tabla C11) muestra los efectos de la concentración de la zeolita en el rango de 0 a  $10 \text{ g L}^{-1}$  en la eliminación del COT de la solución después de 5 minutos de una ozonización previa. Como se puede observar, la tasa de eliminación del COT mejora a medida que aumenta la concentración del catalizador. La eliminación del COT mejora para la concentración de zeolita de  $10 \text{ g L}^{-1}$  (44%) en los primeros 15 minutos si se compara con la concentración de zeolita de  $1 \text{ g L}^{-1}$  (27%). Durante la ozonización catalítica heterogénea, la tasa de eliminación del COT aumenta a valores más altos que los obtenidos cuando el proceso de ozonización es seguido por el de adsorción, como se muestra en la figura 17. En este proceso, la zeolita no proporciona solamente una superficie de contacto donde los subproductos de oxidación de CIP y el  $\text{O}_3$  se adsorben, sino que también participa en la descomposición del  $\text{O}_3$ , produciendo una mayor cantidad de radicales  $\text{HO}^\bullet$  que aumenta la tasa de eliminación del COT. El  $\text{O}_3$  podría reaccionar en la superficie con grupos ácidos del óxido metálico gracias a su estructura resonante. El  $\text{O}_3$  presenta una alta densidad de electrones en uno de sus átomos de oxígeno lo que resulta en una fuerte afinidad con los sitios ácidos de Lewis conllevando a una descomposición posterior ([Kasprzyk et al., 2003](#)). El  $\text{O}_3$  adsorbido en los sitios ácidos de Lewis podría convertirse en radicales  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{HO}^\bullet$ , actuando como iniciadores y/o

promotores en las reacciones en cadena en la formación de radicales libres ([Valdés et al., 2010](#)).

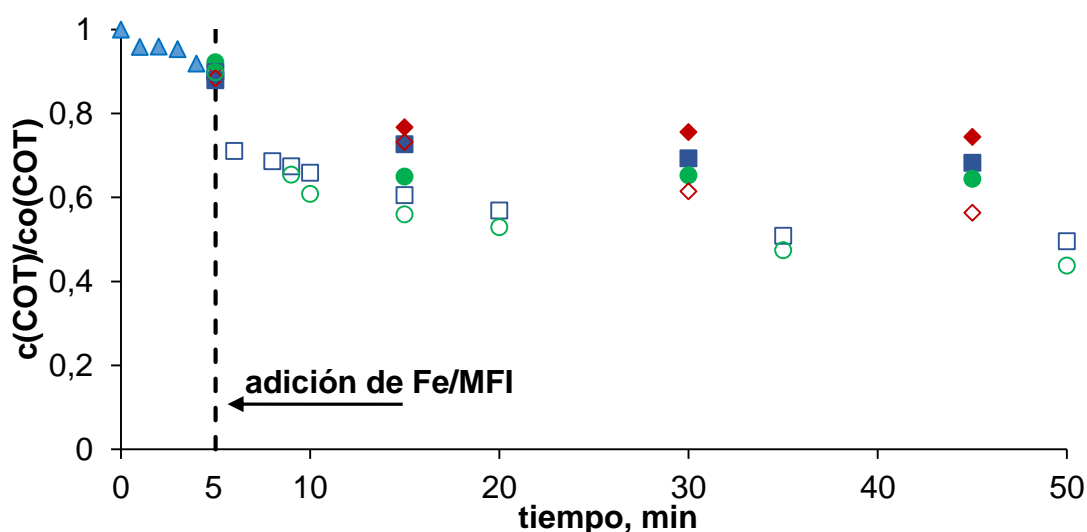


Figura 17. Efecto de la concentración de la zeolita Fe/MFI en la variación de la concentración del COT (adimensional) durante dos procesos consecutivos diferentes: ozonización sin catalizador durante 5 min ( $\blacktriangle$ ); 5 min de ozonización sin catalizador seguidos de 40 min de adsorción en la zeolita Fe/MFI a diferentes concentraciones: ( $\blacklozenge$ ) 1 g L<sup>-1</sup>, ( $\blacksquare$ ) (5 g L<sup>-1</sup>), ( $\bullet$ ) 10 g L<sup>-1</sup>, ( ) 5 min de ozonización sin catalizador seguidos de 45 min de ozonización catalítica heterogénea con diferentes concentraciones de zeolita Fe/MFI: ( $\blacklozenge$ ) 1 g L<sup>-1</sup>, ( $\square$ ) 5 g L<sup>-1</sup>, ( $\circ$ ) 10 g L<sup>-1</sup>,  $c_0(\text{CIP})=100$  mg L<sup>-1</sup>; pH= 3; T= 30°C;  $Q_g(\text{O}_3) = 30$  L h<sup>-1</sup>;  $c(\text{O}_3)= 48$  gN m<sup>-3</sup>;  $v_{\text{agit}} = 500$  min<sup>-1</sup>

Un estudio cinético de la ozonización directa y de la ozonización catalítica heterogénea de la CIP con MnO<sub>2</sub>/MWCNT como catalizador mostró resultados similares, utilizando la simulación de Monte Carlo, respecto al efecto de la concentración del catalizador ([Jalali, 2016](#)). Este método se aplicó con el propósito de modelar los datos experimentales para la ozonización de la CIP sobre MnO<sub>2</sub> y MnO<sub>2</sub>/MWCNT investigado por Sui y colaboradores ([Sui et al., 2012](#)). En las condiciones experimentales investigadas (pH 7, 25°C, y una concentración de CIP de 10 mg L<sup>-1</sup> y diferentes cantidades iniciales de MnO<sub>2</sub> y MnO<sub>2</sub>/MWCNT) encontraron un efecto positivo en la degradación de la CIP con la dosis más alta usada de MnO<sub>2</sub>/MWCNT. Se encontró además que un valor de pH más bajo era más favorable para la degradación de la CIP en la ozonización con el catalizador ([Sui et al., 2012](#)).

La eficiencia del tratamiento con O<sub>3</sub> en la descontaminación y regeneración de la zeolita natural contaminada también ha sido evaluada por otros grupos de investigadores ([Ötoker](#)

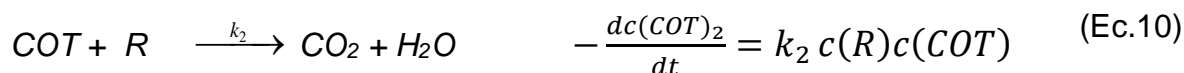
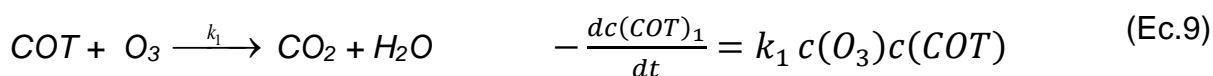


[et al., 2005](#)). Se realizaron experimentos cinéticos para la zeolita con soluciones de enrofloxacin de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  a valores de pH de 5, 7 y 10. Se afirma que una concentración de  $\text{O}_3$  suficiente es capaz de descomponer la enrofloxacin adsorbida en la zeolita natural, donde las interacciones de adsorción de la enrofloxacin con la zeolita natural se controlan por grupos funcionales iónicos que dan como resultado la unión iónica entre el antibiótico y la zeolita ([Ötker et al., 2005](#)). La ozonización catalítica para la eliminación del ibuprofeno en agua con zeolitas ZSM-5 fue investigada por Ikhlaq y colaboradores ([Ikhlaq et al., 2014](#)). Para ello usaron diferentes relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bajo las condiciones experimentales investigadas (un volumen de 490 mL dopado con  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de ibuprofeno, 5 g de catalizador,  $20^\circ \text{C}$ , pH 3-13, y un  $Q_g(\text{O}_3)$  de  $0,5 \text{ mg min}^{-1}$ ) los resultados indican que el ibuprofeno muestra mayor adsorción en zeolitas a pH 3 que a pH 7,2 y 13. Además, la capacidad de adsorción depende de la zeolita, con zeolitas caracterizadas por altas relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados muestran que la ozonización catalítica en zeolitas ZSM-5 fue efectiva a pH 3 y 7,2, con la actividad más alta observada en el caso de las zeolitas Z 25. Las zeolitas no mostraron ninguna actividad a pH 13. Esto puede deberse a la alta concentración de iones  $\text{OH}^-$  que son responsables de altas tasas de descomposición acuosa del  $\text{O}_3$  a este valor de pH ([Ikhlaq et al., 2014](#)). Otros resultados muestran que la ozonización catalítica heterogénea utilizando la zeolita natural aumenta la tasa de eliminación del azul de metileno con respecto al proceso de ozonización ([Valdés et al., 2010](#); [Valdés et al., 2012](#)).

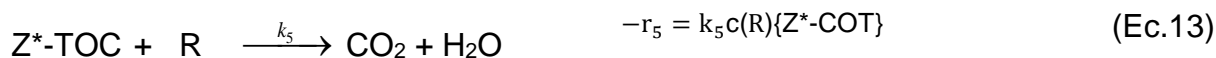
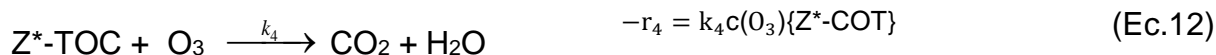
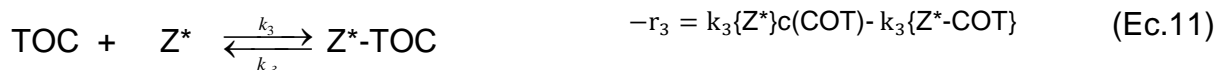
Teniendo en cuenta el mecanismo sinérgico que existe al combinar las reacciones de adsorción y de oxidación en la interfase zeolita-solución y las reacciones de oxidación que ocurren en la solución se desarrolló un modelo cinético similar al propuesto recientemente por Valdés y colaboradores ([Valdés et al., 2012](#))

Los subproductos formados por la ozonización catalítica de la CIP (representados aquí como COT) en presencia de la zeolita Fe/MFI pueden deberse tanto a la reacción directa del  $\text{O}_3$  molecular, a la reacción indirecta que involucran radicales libres no selectivos formados por la descomposición del  $\text{O}_3$  que tiene lugar en la solución, a la adsorción de los subproductos de la CIP de bajo peso molecular en sitios activos de zeolita y a reacciones superficiales de complejos adsorbidos con el  $\text{O}_3$  molecular y/o con radicales libres. Suponiendo que la velocidad del proceso está controlada por reacciones químicas, la ozonización de los subproductos de oxidación de la CIP en presencia de la

zeolita Fe/MFI, el mecanismo de reacción se podría representar por las siguientes ecuaciones:



Donde,  $c(COT)$ ,  $c(O_3)$  y  $R$  representan la concentración de los subproductos de oxidación de la CIP medidos como COT, el  $O_3$  disuelto, y la descomposición en especies reactivas en el agua (eg.  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ ,  $O_3^\bullet$ ,  $H_2O_2/HO_2^-$ ) respectivamente. Las reacciones en los sitios activos de la zeolita ( $Z^*$ ) se representan según las ecuaciones:



La constante de velocidad global de cambio de la concentración de los complejos superficiales de los subproductos de oxidación de la CIP  $\{Z^*-TOC\}$  podría expresarse por la ecuación:

$$\frac{d\{Z^* - COT\}}{dt} = k_3\{Z^*\}c(COT) - (k_{-3} + k_4c(O_3) + k_5c(R))\{Z^* - COT\} \quad (Ec.14)$$

Donde  $\{Z^*\}$  y  $\{Z^*-TOC\}$  representan la concentración de los sitios activos superficiales en la zeolita y los complejos superficiales de los subproductos de oxidación de la CIP, respectivamente.  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_4$ , y  $k_5$  expresan las constantes de velocidad de las reacciones homogéneas entre los subproductos de oxidación de la CIP y el  $O_3$  ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), de las reacciones homogéneas entre los subproductos de oxidación de la CIP y los radicales formados por la descomposición del  $O_3$  ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), de la reacción directa en la formación de los complejos superficiales de los subproductos de oxidación de la CIP ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), de la reacción inversa en la formación de los complejos superficiales de los subproductos de oxidación de la CIP ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), de la reacción en la superficie entre

los subproductos de oxidación de la CIP y el O<sub>3</sub> (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), de la reacción en la superficie entre los subproductos de oxidación de la CIP y los radicales generados por la descomposición del O<sub>3</sub> (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), respectivamente.

Aplicando el modelo cinético la expresión de la velocidad global de la ozonización catalítica de los subproductos de oxidación de la CIP empleando la zeolita Fe/MFI puede expresarse como la suma de las velocidades de las reacciones que ocurren en la solución y en los sitios activos de la superficie de la zeolita según la ecuación:

$$\begin{aligned} v_{global} &= v_{solución} + v_{superficie} & (Ec.15) \\ &= (k_{solución} + k_{superficie}\{Z^*\})c(COT) \end{aligned}$$

Integrando, con la condición inicial  $c(COT)_t=c(COT)_o$  se obtiene:

$$\ln \frac{c(COT)_t}{c(COT)_o} = -k_{global}t \quad (Ec.16)$$

Con,

$$k_{global} = k_{solución} + k_{superficie} \{Z^*\} \quad (Ec.17)$$

Donde,  $v_{solución}$  y  $v_{superficie}$  son las velocidades de eliminación de los subproductos de oxidación de la CIP en la solución y en los sitios activos en la superficie de la zeolita, respectivamente.  $k_{solución}$  y  $k_{superficie}$  representan la constante de pseudo-primer orden de las reacciones de ozonización que tienen lugar en la solución y la constante de pseudo-segundo orden de la degradación de los subproductos de la CIP por las reacciones de ozonización en la superficie de la zeolita, respectivamente.  $c(COT)_t$  y  $c(COT)_o$  expresan las concentraciones de los subproductos de oxidación de la CIP determinados de forma global como COT a un tiempo  $t$  y  $t_0$  respectivamente.

Este modelo cinético es limitado en este estudio para describir la ozonización catalítica de los subproductos de oxidación de CIP usando la zeolita Fe/MFI sin limitaciones en la transferencia de masa.

La contribución de las reacciones en la superficie y en fase líquida a la ozonización catalítica de los subproductos de oxidación de la CIP utilizando la zeolita Fe/MFI se estima utilizando la ecuación (17), a pH 3. De los experimentos realizados con diferentes concentraciones de zeolita se calcularon las constantes de velocidad de pseudo primer orden para todas las concentraciones utilizadas y para la ozonización sola (Tabla 21, [Anexo D](#), Figura D2-D3) de las reacciones de oxidación global de subproductos de la CIP, a partir de los datos iniciales de velocidad. El valor de la constante de velocidad de pseudo-segundo orden de la degradación de los subproductos de oxidación de la CIP debido a la reacción de ozonización en la superficie ( $k_{superficie} = 0,0468 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ) y la constante de pseudo-primer orden de la reacción de ozonización que ocurren en la fase líquida ( $k_{solución} = 0,4129 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) se obtienen de la pendiente y el intercepto en el eje Y, respectivamente.

La zeolita Fe/MFI ofrece no solamente una superficie de contacto para la adsorción y oxidación de los subproductos de oxidación de la CIP, sino que también participa en la descomposición acuosa del  $\text{O}_3$ . Los sitios superficiales activos pueden contribuir a la descomposición del  $\text{O}_3$ , actuando como iniciadores y/o promotores de reacciones en cadena de los radicales. El  $\text{O}_3$  podría ser adsorbido y descompuesto en sitios ácidos de la zeolita tales como grupos ácidos OH (centros de Brønsted), sitios "verdaderos" de Lewis (especies que contienen aluminio), generando radicales superficiales ([Ni y Chen, 2001](#); [Einaga y Futamura, 2005](#); [Kwong et al., 2008](#); [Valdés et al., 2010](#); [Valdés et al., 2012](#)) y que reaccionan con los subproductos de oxidación de la CIP adsorbidos. En la fase líquida tienen lugar una serie de reacciones en cadena que conducen a la formación del anión ozónido,  $\text{O}_3^-$ , mediante la transferencia de un electrón del radical  $\text{O}^2\cdot$  a otra molécula de  $\text{O}_3$ , promoviendo la formación de radicales  $\text{HO}\cdot$  que contribuyen al proceso de oxidación en la fase líquida ([Valdés et al., 2012](#)).

Tabla 21. Variación de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden de las reacciones de oxidación de los subproductos de la CIP en función de la concentración de la zeolita Fe/MFI

Concentración de la zeolita Fe/MFI (g L <sup>-1</sup> )	k (x10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
0	0,4
1	0,5
5	0,6
10	0,9

### 3.1.2.5 Conclusiones parciales

Los resultados presentados demuestran la eficiencia del proceso de ozonización en la degradación de la CIP en las condiciones experimentales estudiadas. La ozonización tiene lugar por vía molecular y por vía radicalica. Comparando los resultados obtenidos a los 30 minutos de reacción se aprecia una mineralización mayor a pH 11 (50,3%) que a pH 3 (24,5%). Esto manifiesta la mayor eficiencia de la vía radicalica en la eliminación de los subproductos de oxidación de la CIP. La combinación del O<sub>3</sub>, a pH 3, con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una concentración igual a 7,1 mmol L<sup>-1</sup>, equivalente a la mitad de la relación estequiométrica necesaria para la oxidación teórica de la CIP, aumenta la degradación de la molécula (96%) respecto a la ozonización sola (68%) en los primeros 5 minutos. Concentraciones superiores a esta concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> van en detrimento de esta variable para este mismo intervalo de tiempo. Un comportamiento similar se observa para la mineralización, obteniéndose los mayores valores para la misma concentración de oxidante siendo de un 37% para los primeros 30 minutos de reacción. La eficiencia de la ozonización a pH 3 mejora con la adición de catalizadores, alcanzando una mineralización superior a un 40% a los 30 minutos para los dos catalizadores empleados. Finalmente, se propone un nuevo proceso secuencial para mejorar la eficiencia de la mineralización con el empleo de la zeolita Fe/MFI a pH 3, aumentando la mineralización a un 50% después de 40 minutos. Un proceso secuencial de dos pasos, compuesto por una ozonización instantánea seguida de una ozonización catalítica, podría ser un PAO esperanzador para la eliminación de moléculas complejas no biodegradables de gran tamaño y de masa molecular elevada.

Ver versión en inglés de parte de este acápite en el [Anexo F \(Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation\)](#)

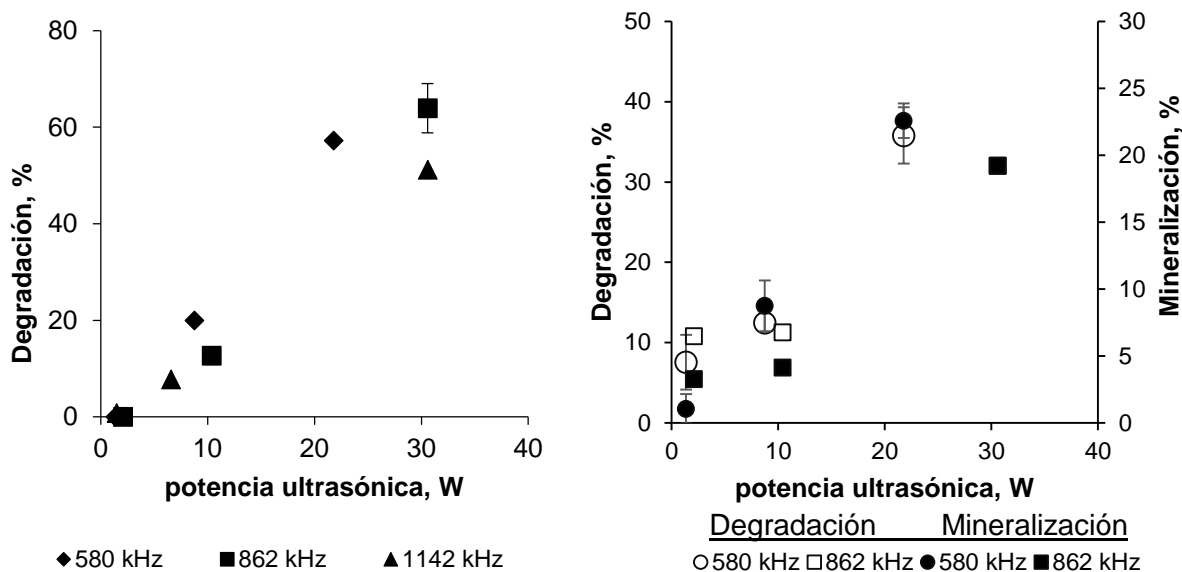
## **3.2 Procesos con aporte de energía externa**

### **3.2.1 Radiación ultrasónica**

#### **3.2.1.1 Influencia de algunos parámetros físicos en el proceso de ultrasonido**

##### **a) Efecto de la frecuencia y potencia**

Los parámetros más importantes para la aplicación de la sonólisis son la frecuencia y la potencia ultrasónica empleada. En estos experimentos las disoluciones de PAR Y CIP se sometieron a 120 y 60 minutos de sonicación respectivamente. El estudio de la influencia de estos dos parámetros en la degradación del PAR y de la CIP se muestra en la figura 18 ([Anexo C](#), Tabla C12). En este estudio se obtuvo el mayor valor de degradación para el PAR (63,9%) para la frecuencia de 862 kHz y la potencia máxima de 30,6 W. Sin embargo, para la CIP la menor frecuencia de las estudiadas (580 kHz) y la mayor potencia (21,8 W) fueron las que reportaron los mejores valores de degradación (35,8%) y mineralización (22,6%).



a)

b)

Figura 18. Influencia de la frecuencia y potencia ultrasónica en la degradación y mineralización sonoquímica a) del PAR\* y b) de la CIP\*\*.  $c_0(\text{PAR}) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_0(\text{CIP}) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0^* = 5,5$ ;  $\text{pH}_0^{**} = 3$ ;  $t^* = 120 \text{ min}$ ;  $t^{**} = 60 \text{ min}$

Las frecuencias de US más altas son más útiles para la generación de radicales HO<sup>•</sup> porque el colapso de las micro-burbujas se produce rápidamente, lo que resulta en una mayor eficiencia de la producción de estos radicales. Para ambas moléculas no fueron los valores más altos de frecuencia estudiados los que reportaron las mejores conversiones. A muy altas frecuencias el efecto cavitacional se ve reducido ya sea porque el ciclo de expansión produce una presión negativa que es insuficiente en su duración y/o intensidad para generar la cavitación, o porque el ciclo de compresión ocurre más rápido que el tiempo requerido para que la burbuja colapse, o sea, se forma un mayor número de burbujas por unidad de tiempo pero con un tiempo de vida menor que aquellas que se producen a frecuencias más bajas ([Thompson y Doraiswamy, 1999](#)). Estudios realizados para el PAR por Quesada y colaboradores ([Quesada et al., 2009a](#)) a 574 kHz muestran una degradación de 56,2% para una hora de reacción. La degradación alcanzó más de un 90% para la levodopa y el PAR a una frecuencia de 574 y 860 kHz, una potencia de 27 W, una concentración inicial de 25 mg L<sup>-1</sup> y cuatro horas de reacción. Otro estudio de este mismo fármaco a una concentración de 83 μmol L<sup>-1</sup> y una frecuencia de 600 kHz durante una hora de reacción mostró un 46% de degradación ([Villaroel et al., 2014](#)). De Bel y colaboradores ([De Bel et al., 2011](#)) obtuvieron una

degradación superior (50%) para una solución de concentración inicial de CIP igual a 15 mg L<sup>-1</sup> a una frecuencia de 544 kHz, lo cual se explica a partir del bajo valor de la concentración inicial de la solución. En el caso de la degradación ultrasónica de una disolución acuosa de 20 mg L<sup>-1</sup> de levofloxacin se alcanzó un 12% de eliminación del fármaco a baja frecuencia (20 kHz) ([Guo et al., 2010](#)). Por otra parte, un estudio de la CIP y del ibuprofeno a concentraciones 1,10 y 100 μmol L<sup>-1</sup> a una frecuencia de 20 y 620 kHz mostró una degradación más rápida para ambos medicamentos a 620 kHz que a 20 kHz entre 1 y 100 veces dependiendo de la concentración inicial ([Xiao et al., 2014](#)). Esto se debe a que a bajas frecuencias (20 kHz) prevalece el efecto físico del US mientras que a altas frecuencias predomina el efecto químico sobre las moléculas. La frecuencia del ultrasonido tiene un efecto significativo en el proceso de cavitación porque cambia el tamaño crítico de la burbuja de cavitación. El PAR y la CIP son compuestos no volátiles, por lo que su oxidación se produce por la reacción con los radicales HO• y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formados en el seno de la solución y no dentro de la burbuja de cavitación. Generalmente se reporta que la frecuencia óptima se encuentra entre 200 y 500 kHz ([Thompson y Doraiswamy, 1999](#)). Otros trabajos reportan la existencia de un valor óptimo de frecuencia, a partir del cual el efecto de la frecuencia en las velocidades de degradación es negativo ([Hung y Hoffman, 1999](#); [Beckett y Hua, 2001](#); [Gogate et al., 2003](#); [Brotchie et al., 2009](#); [Quesada et al., 2009a](#); [Xiao et al., 2014](#); [Torres y Serna, 2018](#)). Otros estudios muestran que la mayor producción de radicales HO• se logra a valores entre 200-350 kHz ([Beckett y Hua, 2001](#); [Yang et al., 2008a](#)). En este trabajo se puede decir que para los valores de frecuencias estudiados este valor corresponde a 862 kHz para el PAR y 580 kHz para la CIP.

Otro parámetro a considerar de gran importancia es la potencia. Según los resultados obtenidos se puede observar igualmente que para las dos moléculas los valores máximos de degradación se obtienen siempre para los mayores valores de potencia para cualquier valor de frecuencia, lo que coincide con lo reportado por otros autores ([Gogate, 2008](#); [Quesada et al., 2009a](#); [Lastre et al., 2015](#); [Adityosulindro et al., 2017](#)). No obstante, es importante tener en cuenta que el valor de potencia máxima para cada valor de frecuencia difiere, siendo mayor en casi 11 W a las potencias máximas en 580 y 1142 kHz. Un aumento en la magnitud de la disipación de la potencia, provoca un aumento en el número de cavidades generadas y por lo tanto también aumentará el pulso de presión acumulada ([Torres y Serna, 2018](#)).



Es importante tener en cuenta que, aunque los valores de degradación y mineralización aumentan con la potencia real para ambos productos, no significa que este aumento sea ilimitado. Existe al igual que para la frecuencia un valor de potencia óptimo, más allá del cual las tasas de degradación disminuyen con un mayor consumo de energía ([Brotchie et al., 2009](#); [Quesada et al., 2009](#); [Adityosulindro et al., 2017](#)). Los resultados reflejan una clara transformación del PAR y de la CIP en varios subproductos de oxidación, que deberán ser estudiados en trabajos posteriores.

Las constantes de velocidad en la degradación sonoquímica (Tabla 22) se determinaron para una cinética de reacción de pseudo-primer orden según la ecuación 18:

$$\frac{-dc}{dt} = kc; \ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (\text{Ec.18})$$

donde  $k$  ( $s^{-1}$ ) es la constante cinética de velocidad de pseudo-primer orden y  $c$  y  $c_0$  ( $mgL^{-1}$ ) son las concentraciones de las moléculas a un tiempo 0 y  $t$  respectivamente. Se puede deducir que los mejores valores de  $k$  obtenidos para cada molécula,  $8,3 \times 10^{-3} s^{-1}$  para el PAR y  $6,6 \times 10^{-3} s^{-1}$  para la CIP coinciden con los resultados antes discutidos. Estos valores están en el rango de los obtenidos por otros autores ([De Bel et al., 2009](#); [De Bel et al., 2011](#); [Xiao et al., 2014](#)).

Tabla 22. Constantes cinéticas de pseudo primer orden en la degradación sonoquímica del PAR\* y de la CIP\*\*.  $c_0(\text{PAR})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_0(\text{CIP})= 100 \text{ mg L}^{-1}$   $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0^* = 5,5$ ;  $\text{pH}_0^{**} = 3$ ;  $t^* = 120 \text{ min}$ ;  $t^{**} = 60 \text{ min}$

Frecuencia (kHz)	Potencia calorimétrica (W)	$k \times 10^{-3} (s^{-1})$	
		PAR	CIP
580	1,4	0	3,9
	8,7	1,9	4,5
	21,8	7,1	6,6
862	2,1	0	3,2
	10,4	1,2	4
	30,6	8,3	4,5
1142	1,5	0,07	nd
	7	0,6	nd
	20	6,1	nd

nd: no determinado

Teniendo en cuenta los resultados experimentales, se ajustó un modelo de regresión para evaluar la influencia de la frecuencia y potencia ultrasónicas sobre la degradación del PAR y la CIP. Los modelos obtenidos para la degradación del PAR (ecuación 19) para el diseño 3<sup>2</sup>, cuadrático, y para la degradación y mineralización de la CIP (ecuaciones 20 y 21), para los diseños 2x3, lineales, indican que en la degradación del PAR tanto la potencia como la frecuencia juegan un papel importante en el proceso ultrasónico, siendo la potencia la de mayor influencia. Para la CIP los modelos de degradación y mineralización muestran que un incremento en la potencia es favorable en ambos casos. Este mismo comportamiento se observa en estudios recientes donde se aplica el ultrasonido para la degradación de fármacos en medio acuoso ([Quesada et al., 2009a](#); [Guo et al., 2010](#); [De Bel et al., 2011](#), [Lastre et al., 2015](#)). Según los análisis de regresión ([Anexo E](#), Tablas E3-E8) el papel de la frecuencia es menos importante de forma general que el de la potencia, apareciendo en el modelo asociado a la potencia.

Modelos	R <sup>2</sup>	
$\text{Deg PAR (\%)} = 68,46 - 0,18 F + 2,68 P + 0,0001 F^2 - 0,00004 F$ $* P - 0,0032 P^2$	97,86	(Ec.19)
$\text{Deg CIP (\%)} = -6,032 + 0,021 F - 0,004 F * P + 2,612 P$ $+ 0,039 P^2$	99,73	(Ec.20)
$\text{Min CIP (\%)} = -3,249 + 0,007 F - 0,002 F * P + 1,949 P$ $+ 0,017 P^2$	99,49	(Ec.21)

donde, %Deg PAR es el porcentaje de la degradación del PAR, %Deg CIP es el porcentaje de la degradación de la CIP, %Min CIP es el porcentaje de mineralización de la CIP, P es la potencia del transductor (W) y F es la frecuencia de las ondas ultrasónicas (kHz). Las superficies de respuesta para los modelos de degradación del PAR de degradación y mineralización de la CIP se muestran en la figura 19.

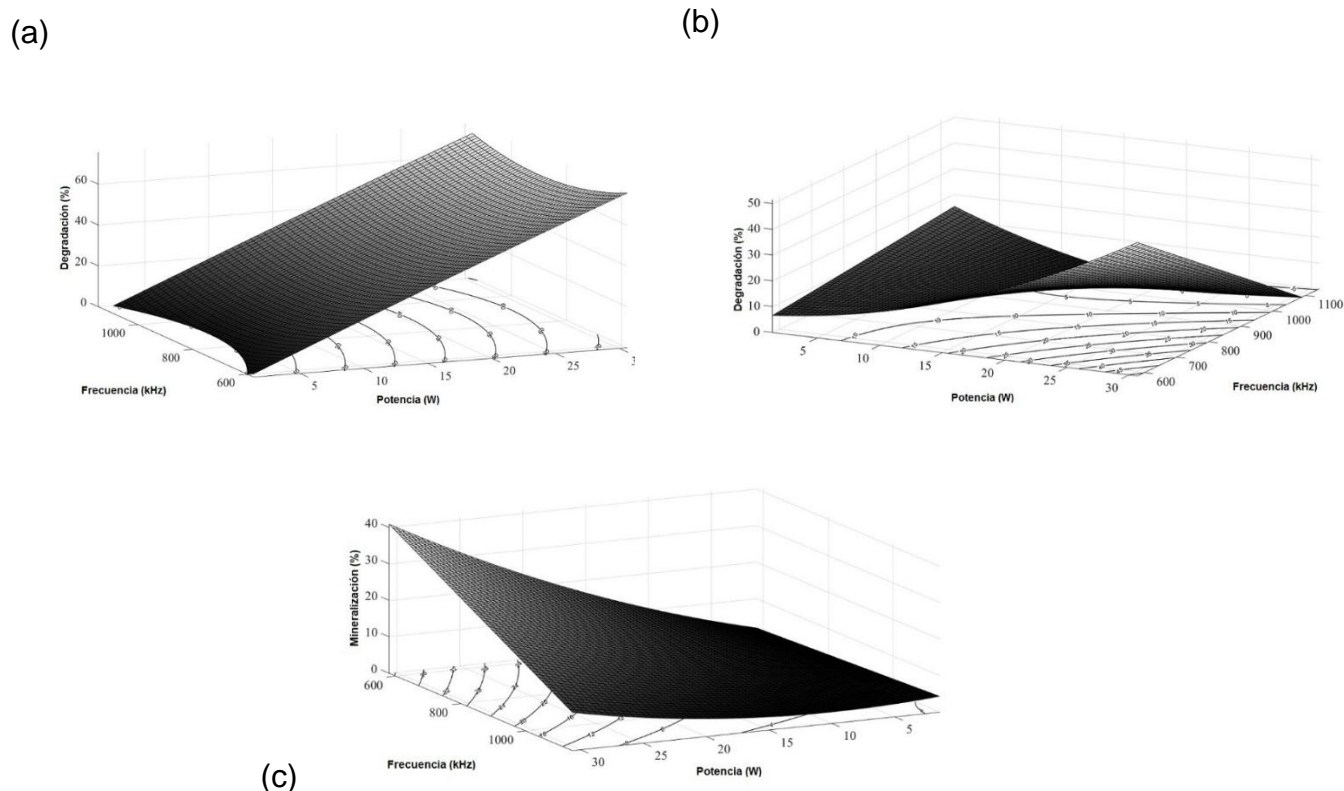


Figura 19. Superficies de respuesta en función de la frecuencia y potencia ultrasónicas, (a) degradación del PAR\* (b) degradación de la CIP\*\* y (c) mineralización de la CIP\*\*.  $c_0(\text{PAR})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_0(\text{CIP})= 100 \text{ mg L}^{-1}$   $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0^* = 5,5$ ;  $t^* = 120 \text{ min}$ ;  $\text{pH}_0^{**} = 3$ ;  $t^{**} = 60 \text{ min}$

### b) Influencia del pH

Para el PAR se estudió el pH inicial de la disolución, pues en las moléculas ionizables, éste juega un papel fundamental en la sono-degradación debido a que las mismas están en formas iónicas o neutras dependiendo del pH. Los resultados de degradación obtenidos para los diferentes valores de pH se muestran en la figura 20. Como se puede observar para el PAR se obtiene un máximo de degradación a pH 5,5, valor a partir del cual la degradación comienza a disminuir, obteniéndose el valor más bajo a pH 9. Para valores de pH mayores que el  $\text{pK}_a$  del PAR (9,5) esta molécula se carga negativamente. Hay que tener en cuenta que en las proximidades a la periferia de la burbuja de cavitación existen cargas negativas y que esta región entre las dos fases tiene un carácter hidrofóbico (Jiang *et al.*, 2002). Esto podría limitar la difusión de los aniones formados, a este valor de pH, hacia la superficie de la burbuja donde podría ocurrir la mayor degradación de la molécula.

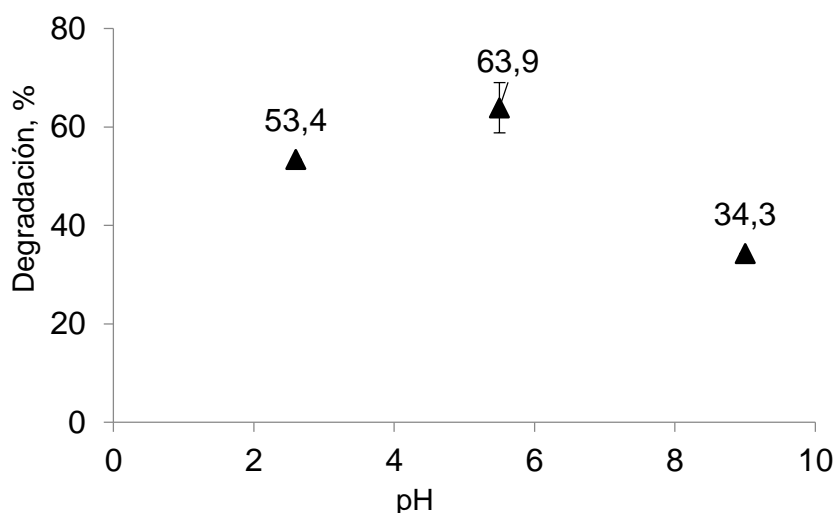


Figura 20. Efecto del pH inicial en la degradación del PAR. F= 862 kHz; P= 30 W;  $c_0(\text{PAR})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ; T= 30°C; t =120 min

Las velocidades de reacción en la interfase deben ser superiores a las velocidades de reacción en la fase líquida por cuanto la concentración de radicales  $\text{HO}^\bullet$  es superior en la interfase que en la fase líquida. Solamente un 10% de los radicales  $\text{HO}^\bullet$  formados en la burbuja pueden difundir hacia el seno del líquido (Goel *et al.*, 2004). Por otro lado, la velocidad de degradación disminuye cuando el pH inicial de la solución cambia de 5,5 a 9 debido al hecho de que un número más alto de especies  $\text{HO}^\bullet$  se recombinan para formar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y no reaccionan con la molécula (Méndez *et al.*, 2008). El PAR en su forma molecular tiene un carácter hidrófobo superior, o sea, cuando el pH de la solución es menor que el  $\text{pK}_a$ . En esta condición, el PAR puede acumularse en la superficie de la burbuja y podrían tener lugar simultáneamente la degradación térmica y la reacción con radicales libres  $\text{HO}^\bullet$  (Kanthale *et al.*, 2008). A bajos valores de pH la recombinación de especies  $\text{HO}^\bullet$  es menos efectiva y más lenta que el ataque de estas especies a la molécula contaminante (Méndez *et al.*, 2008). Es por esto que la degradación es mayor a pH 5,5 sin embargo, al disminuir el pH inicial de 5,5 el porcentaje de degradación disminuye de 63,9% a 53,4%. Esto se pudiera explicar a partir de que a bajos valores de pH el  $\text{H}_2\text{O}_2$  podría ganar un protón y formar el ion oxonium ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ), haciendo más electrofílico al  $\text{H}_2\text{O}_2$  mejorando así su estabilidad y disminuyendo su reactividad y la producción de radicales  $\text{HO}^\bullet$  (Mohajerani *et al.*, 2012). Resultados similares se han obtenido por otros autores dónde la eliminación de otros contaminantes ha sido determinada por el pH de la solución, observándose una reducción en la degradación a valores de pH mayores que el valor del  $\text{pK}_a$  del contaminante (Méndez *et al.*, 2008; Güyer

[e Ince 2011; Villaroel et al., 2014; Lastre et al., 2015; Villegas et al., 2015; Adityosulindro et al., 2017](#)).

Para la CIP no se realizó el estudio de la influencia de pH. Todos los experimentos se hicieron a pH 3. Un estudio realizado por De Bel y colaboradores ([De Bel et al., 2009](#)) reporta las constantes cinéticas de pseudo primer orden a diferentes valores de pH siendo la degradación más rápida a pH 3 ( $k_1 = 0,021 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ ) y 10 ( $k_2 = 0,0069 \pm 0,0003 \text{ min}^{-1}$ ) en comparación con el pH neutro ( $k_3 = 0,0058 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ ). En este trabajo se puede observar una clara correlación entre la carga de la CIP y la degradación. La degradación es más rápida cuando la mayor parte de las moléculas de la CIP portan una carga global positiva y esto ocurre a pH 3 ([Anexo D](#), Figura D1). Estas moléculas cargadas positivamente se acumulan en la interfase gas-líquido de la burbuja, la cual está cargada negativamente y donde la concentración de radicales reactivos y la temperatura son superiores respecto al seno del líquido. Por lo tanto, la degradación será más rápida. El ligero incremento que se observa en la degradación a pH 10 respecto al pH neutro se puede atribuir a la naturaleza electrofílica del radical HO $\cdot$  ([De Bel et al., 2009](#)).

### 3.2.1.2 Intensificación de la sonólisis con la adición de peróxido de hidrógeno

En este estudio la sonólisis de ambas moléculas se intensifica con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las figuras 21 y 22 ([Anexo C](#), Tabla C13) muestran la influencia de la adición del oxidante a concentraciones diferentes para el PAR y la CIP. Igualmente se realizó un experimento en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin la aplicación del US ([Anexo C](#) Tabla C2).

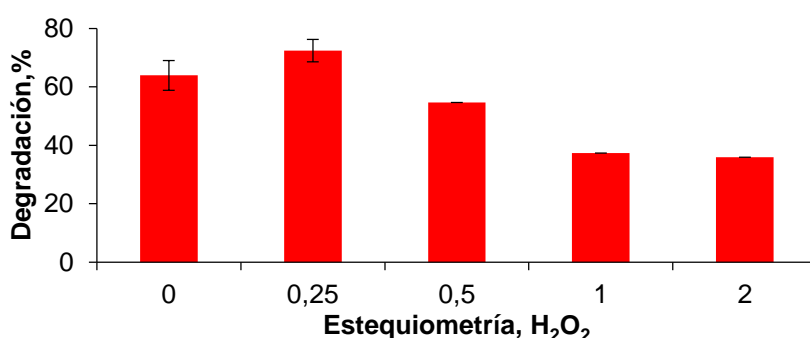


Figura 21. Influencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la sonólisis del PAR. F= 862 kHz; P= 30 W; c<sub>0</sub>(PAR)= 100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°C; pH<sub>0</sub>=2,6; t=120 min

Como se puede ver en la figura 21, la degradación del PAR aumenta ligeramente al adicionar el oxidante a una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $3,45 \text{ mmol L}^{-1}$ , correspondiente a 0,25 veces la relación estequiométrica, valor a partir del cual esta degradación comienza a disminuir. Sin embargo, la determinación de este valor óptimo en la degradación es difícil de determinar debido a las bajas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a las que se manifiesta.

En la figura 22 se aprecia que la adición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  no tuvo ninguna influencia sobre la degradación de la CIP. Esto se verifica al comparar las medias de la degradación de la CIP. Cuando se realiza la sonólisis sin  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la degradación y la mineralización, 35,8% y 22,6%, respectivamente, fueron similares a los resultados obtenidos para la combinación US con el oxidante en una concentración equivalente a una vez la relación estequiométrica, 36,5% y 24,4% respectivamente, que a su vez fueron los valores máximos obtenidos para todos los valores de concentraciones estudiados.

A pesar de que la generación de los radicales  $\text{HO}^*$  por el US en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede verse favorecida, un exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede actuar como un captor de los mismos o a su vez los radicales  $\text{HO}^*$  formados pueden recombinarse formando agua y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

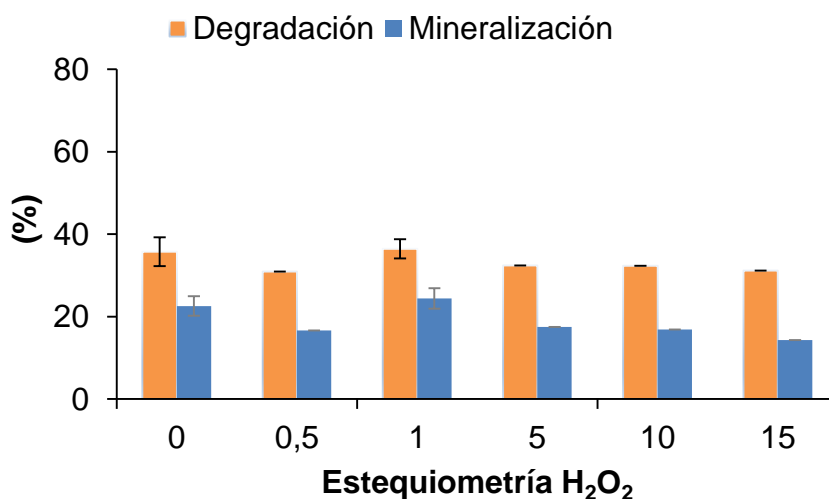


Figura 22. Influencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre la sonólisis de la CIP.  $F=580 \text{ kHz}$ ;  $P= 21,7 \text{ W}$ ;  $c_0(\text{CIP})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}=3$ ;  $t =60 \text{ min}$

Estudios precedentes demuestran que la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el proceso de ultrasonido puede tener un efecto positivo o negativo ([Quesada et al., 2009a](#); [Ziembowicz et al., 2018](#)). A bajas concentraciones el  $\text{H}_2\text{O}_2$  actúa más como fuente de radicales  $\text{HO}^*$  que como captor de los mismos, sin embargo a altas concentraciones este efecto se invierte

([Lim et al., 2014](#)). En general, se espera que el  $H_2O_2$  promueva la degradación ya que puede descomponerse mediante el ultrasonido en radicales  $HO^\bullet$  ([Ziylan e Ince, 2011](#); [Mishra y Gogate, 2011](#)). Sin embargo, este valor de oxidante debe ser determinado experimentalmente para cada compuesto. La adición de  $H_2O_2$  en la sonólisis de la CIP a pH 3 no mejoró la degradación del contaminante. Varios autores han reportado la influencia negativa del  $H_2O_2$  en la degradación de los contaminantes orgánicos ([Manousaki et al., 2004](#); [Lastre et al., 2015](#)). Similares resultados fueron encontrados por Quesada y colaboradores ([Quesada et al., 2009a](#)), quienes reportaron que la degradación del PAR y la levodopa muestra una fuerte dependencia con la concentración de  $H_2O_2$  presente en la solución. Para ambos contaminantes se reportó un óptimo de concentración de  $H_2O_2$  correspondiente a cinco veces la cantidad estequiométrica para el PAR y 10 veces para la levodopa para las condiciones experimentales estudiadas. Lastre y colaboradores ([Lastre et al., 2015](#)) encontraron que la degradación de la sulfadiazina con US en ausencia de  $H_2O_2$  fue superior (90%) a cuando se adicionó el mismo en una relación de estequiometría igual a 25 (73%). Manousaki y colaboradores ([Manousaki et al., 2004](#)) estudiaron la degradación del duodecibenceno sulfonato sódico en agua con US a frecuencias de 20 y 80 kHz y encontraron un efecto perjudicial del  $H_2O_2$  en la degradación del sustrato para todas las condiciones estudiadas. Además del efecto antes mencionado, estos autores argumentan que la eliminación del contaminante se produjo principalmente en la región de la interfase, y por lo tanto el efecto beneficioso de radicales  $HO^\bullet$  generados por la presencia del oxidante sería de menor importancia, incluso cerca de las burbujas de cavitación, debido a la descomposición térmica de moléculas de  $H_2O_2$  a  $O_2$  y  $H_2O$ . Por otro lado, otros autores encontraron una influencia positiva del  $H_2O_2$  en la sonodegradación ([Vassilakis et al., 2004](#); [Quesada et al., 2009a](#)). Por lo tanto, el efecto del  $H_2O_2$  sobre la sonólisis y la existencia de una concentración óptima del mismo parecen depender fuertemente del contaminante en particular, así como de las condiciones de operación, la frecuencia y la potencia ([Bagal y Gogate, 2014](#)).

### 3.2.1.3 Intensificación de la degradación ultrasónica con el reactivo Fenton

Otra vía para aumentar la generación de radicales  $HO^\bullet$  en el sistema ultrasónico es la combinación con el reactivo Fenton (R.1-R.5). Debido a la recombinación de radicales  $HO^\bullet$ , pueden formarse cantidades de  $H_2O_2$  durante el tratamiento ultrasónico. Por lo tanto, la adición de una sal de hierro puede iniciar la reacción Fenton en presencia de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante la sonólisis. Sin embargo, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado durante el proceso de sonólisis no es suficiente para reaccionar con las sales de hierro ([Weissler, 1959](#); [Jiang et al., 2002](#)). Por esta razón, se requiere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicional para mejorar el proceso Fenton además de la irradiación con el ultrasonido ([Mohajerani et al., 2010](#)). Las tablas 23 y 24 muestran los resultados de la degradación ultrasónica del PAR y de la CIP empleando diferentes concentraciones de iones Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y condiciones de operación. En todos los casos la mineralización para el proceso sono-Fenton fue superior que para el proceso de US (fila 1) y la combinación de US con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (filas 2 y 3). El mejor valor de mineralización obtenido (58,3%) fue para una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 13,9 mmol L<sup>-1</sup> y una concentración de iones Fe<sup>2+</sup> de 2,3 mmol L<sup>-1</sup> (fila 8) para una relación c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/c(Fe<sup>2+</sup>) igual a 6. Como resultado del análisis de regresión múltiple del diseño experimental, se obtuvo el modelo matemático (ecuación 22, análisis de regresión y análisis de varianza en [Anexo E](#), Tablas E9-E10) para el cálculo de la mineralización del PAR en función de la c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y c(Fe<sup>2+</sup>) en los experimentos de sono-Fenton para una hora de reacción.

Tabla 23. Degradación y mineralización del PAR por sono-Fenton. F= 862 kHz; P= 30 W; c<sub>0</sub>(PAR)= 100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°C; pH<sub>0</sub>=2,6

Exp	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (mmol L <sup>-1</sup> )	c(Fe <sup>2+</sup> ) (FeSO <sub>4</sub> x7H <sub>2</sub> O) (mmo L <sup>-1</sup> )	Degradación, % (Mineralización, %)		
			15 min	30 min	60 min
1	0	0	11,6±0,8 (0,9±0,1)	22,7±1,7 (6,4±0,5)	40,4±2,1 (7,3±0,5)
2	3,45	0	15,8 (nd)	26,1 (nd)	44,9 (11,3)
3	6,9	0	2,14 (nd)	2,56 (nd)	27,3 (6,5)
4	6,9	0,7	70,8 (23,5)	85,3 (33,1)	96,8 (42,5)
5		1,2	73,3 (27,7)	92 (40,2)	97,8 (46,5)
6		3,5	95,7 (26,9)	96,4 (38,8)	97,5 (44,9)
7	13,9	1,4	91,5 (33,1)	96,3 (45,9)	99,8 (51,8)
8		2,3	98,9 ± 0,9 (38,4±1,9) 92,6 ± 1,2* (28,4±1,3)*	99,9 ± 0,1 (54,1±2,4) 97,8 ± 0,4* (39,6±3,5)*	99,9 ± 0,2 (58,3±1,0) 99,8 ± 0,2* (43,7±2,4)*



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9		7,0	99,6 (36,4)	99,9 (50,8)	100 (55,6)
10	27,8	2,8	91,5 (30,8)	99,3 (42,6)	99,8 (45,8)
11		4,6	99,7 (35,8)	99,9 (50,6)	99,9 (56,8)
12		13,8	98,8 ± 0,6 (49,9±3,2)	99,9 ± 0,1 (50,1±2,8)	99,9 ± 0,1 (54,1±4,6)
Fenton	13,9	2,3	92,6 ± 1,2 (28,4 ±1,3)	97,8 ± 0,4 (39,6 ± 3,5)	99,8 ± 0,2 (43,7 ± 2,4)

\* experimentos sin radiación ultrasónica, nd: no disponible

$$\text{Min PAR (\%)} = 24,63 + 3,48 c(\text{H}_2\text{O}_2) + 0,16 c(\text{Fe}^{2+}) + 0,42 c(\text{H}_2\text{O}_2) * (\text{Fe}^{2+}) - 0,14c(\text{H}_2\text{O}_2)^2 - 0,67(\text{Fe}^{2+})^2 \quad (\text{Ec.22})$$

Este modelo describe adecuadamente el experimento con un R<sup>2</sup> de 95,3% con un error estándar de estimación de 1,87% y un error absoluto de 1,04%. A partir del modelo estadístico se determinaron y verificaron las condiciones experimentales óptimas para el proceso de sono-Fenton para una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 14,4 mmol L<sup>-1</sup> y una concentración de iones Fe<sup>2+</sup> de 4,7 mmol L<sup>-1</sup>, que representa una relación de c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/c(Fe<sup>2+</sup>) de 3,06, con una mineralización de 61,4% en una hora de reacción. Este valor es superior a las reportadas por varios PAOs ([Andreozi et al., 2003](#); [Yang et al., 2008a](#); [Quesada et al., 2009a](#); [Jagannathan et al., 2013](#); [Villaroel et al., 2014](#)) y está en el mismo rango de mineralización reportado por Quesada y colaboradores e Im y colaboradores ([Quesada et al., 2009a](#); [Im et al., 2014](#)) para la degradación de PAR por CWAO y la degradación ultrasónica con nanotubos de carbono, respectivamente. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la reacción Fenton sin US (fila 8) se puede ver que a los 15 minutos la degradación del proceso sono-Fenton es un 6,8% (98,9 vs. 92,6) superior que para el proceso Fenton, y la mineralización a los 60 minutos es en un 15,4% (58,3 vs. 43,7) más alta para el proceso sono -Fenton respecto a la reacción Fenton. Este resultado muestra que la radiación ultrasónica mejora la degradación del PAR cuando se combina con el reactivo Fenton. La figura 23 muestra la superficie de respuesta y el mapa de isóneas de la mineralización del PAR en el proceso integrado US y oxidación con el reactivo Fenton.

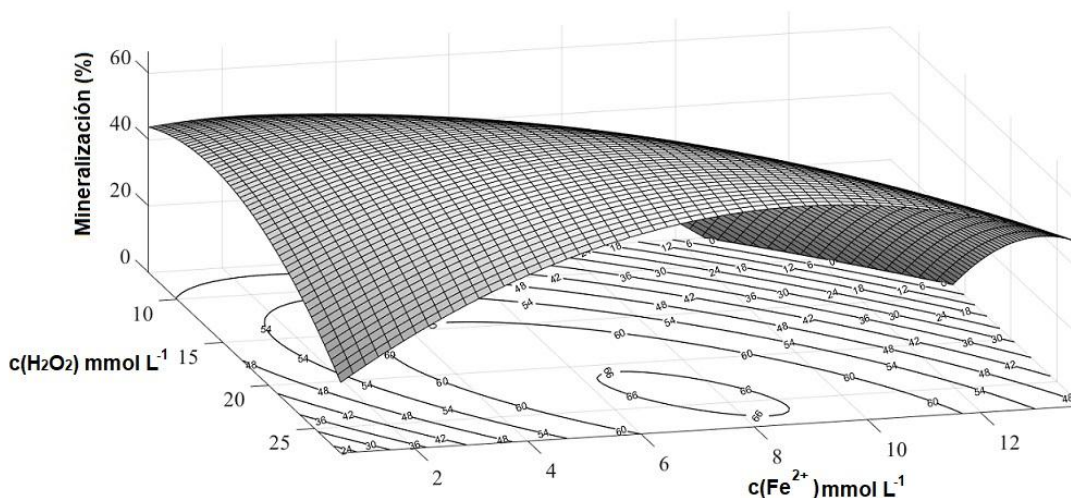


Figura 23. Superficie de respuesta y curvas de isólinas de la mineralización del PAR en función de la  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  y la  $c(\text{Fe}^{2+})$  en el proceso integrado US y oxidación con el reactivo Fenton

Los resultados obtenidos del diseño experimental  $3^2$  para el proceso sono-Fenton de la CIP (Tabla 24, filas 3-11) indicaron, en todos los casos y para los primeros 15 minutos de tratamiento, una alta degradación ( $>89\%$ ), diez veces superior si se compara con los resultados obtenidos para el US solo (fila 1: 9,3% de degradación a los 15 minutos y 17,4% de mineralización en una hora de reacción) y con aquellos obtenidos con la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin la presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$  (fila 2: 9,5% de degradación a los 15 minutos y 24,4% de mineralización en una hora).

Se realizó un experimento adicional añadiendo solamente la sal de hierro en una concentración igual a  $2,37 \text{ mmol L}^{-1}$  y sin  $\text{H}_2\text{O}_2$  para evaluar la influencia del catalizador. En estas condiciones para los primeros 15 minutos la degradación de la CIP (18,5%) fue superior al obtenido para la sonólisis sola, pero mucho menor que en el caso donde además de la sal de hierro se adiciona  $\text{H}_2\text{O}_2$  (98,4%, fila 7). Este resultado puede explicarse por la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la sonólisis del agua, sin embargo, como ya se mencionó la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generada no es significativa comparada con la que se necesita para la reacción de Fenton ([Weissler, 1959](#); [Jiang et al., 2002](#)). La mineralización por el proceso de sono-Fenton fue además superior que la mineralización para la oxidación ultrasónica sola (fila 1) y que la obtenida para la sonólisis con la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (fila 2).

Tabla 24. Degradación y mineralización de la CIP por sono-Fenton. F=580 kHz; P= 21,7 W;  $c_0(\text{CIP})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ; T= 30°C; pH=3

Exp	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$	Degradación (%), 15 min	Mineralización (%), 60 min
1	0	-	9,3	17,4
2	14,2	-	9,5	24,4
3	7,1	10	92,3	31,0
4	7,1	6	99,0	36,9
5	7,1	2	93,4	31,6
6	14,2	10	89,7	31,5
7	14,2	6	98,4±1,4 96,4*	62,0±2,3 30,3*
8	14,2	2	92,4	34,5
9	28,4	10	95,9	28,5
10	28,4	6	99,8	50,4
11	28,4	2	98,5	28,5

\* experimentos sin radiación ultrasónica

La mejor mineralización se obtuvo para una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 14,2 mmol L<sup>-1</sup> y una relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  igual a 6 (fila 7). Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la reacción Fenton sin US (fila 7) se puede observar que a los 15 minutos los valores de degradación no presentan gran diferencia para los dos procesos, sin embargo, la mineralización resultó superior al proceso Fenton en una hora de reacción, en un 30% superior para el proceso sono-Fenton que para el proceso Fenton (62% vs. 30,3%). Este resultado muestra que la combinación de la radiación ultrasónica con el reactivo Fenton mejora la mineralización del contaminante.

Como resultado del análisis de regresión múltiple del diseño experimental se obtuvo el modelo matemático (ecuación 23, análisis de regresión y análisis de varianza en [Anexo E](#), Tablas E11-E12) para el cálculo de la mineralización de la CIP en función de la  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  y la relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  en los experimentos de sono-Fenton para una hora de reacción.

$$\begin{aligned} \text{Min CIP}(\%) = & -13,2 + 3,12c(\text{H}_2\text{O}_2) + 13,86 \frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)}{c(\text{Fe}^{2+})} - 0,09c(\text{H}_2\text{O}_2)^2 \\ & + 0,007c(\text{H}_2\text{O}_2) * \frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)}{c(\text{Fe}^{2+})} - 1,18 \left[ \frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)}{c(\text{Fe}^{2+})} \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{Ec.23})$$

Este modelo describe adecuadamente el experimento con un  $R^2$  de 81,52%, con un error estándar de estimación de 8,1% y un error absoluto de 3,9%. La figura 24 muestra la superficie de respuesta y las curvas de isóneas para la mineralización de la CIP en función de la  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  y la relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  en los experimentos de sono-Fenton. Esta superficie muestra un valor óptimo de mineralización de un 56,8% para una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $18,5 \text{ mmol L}^{-1}$  (equivalente a una relación estequiométrica de 1,3) y una relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  de 6. Este valor de mineralización es mayor que aquellos obtenidos por diferentes PAOs;  $\text{O}_3$  (30,5%), UV (18%), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (42%) y está en el mismo rango de magnitud de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (63,3%) reportados por Bobu y colaboradores ([Bobu et al., 2015](#)).

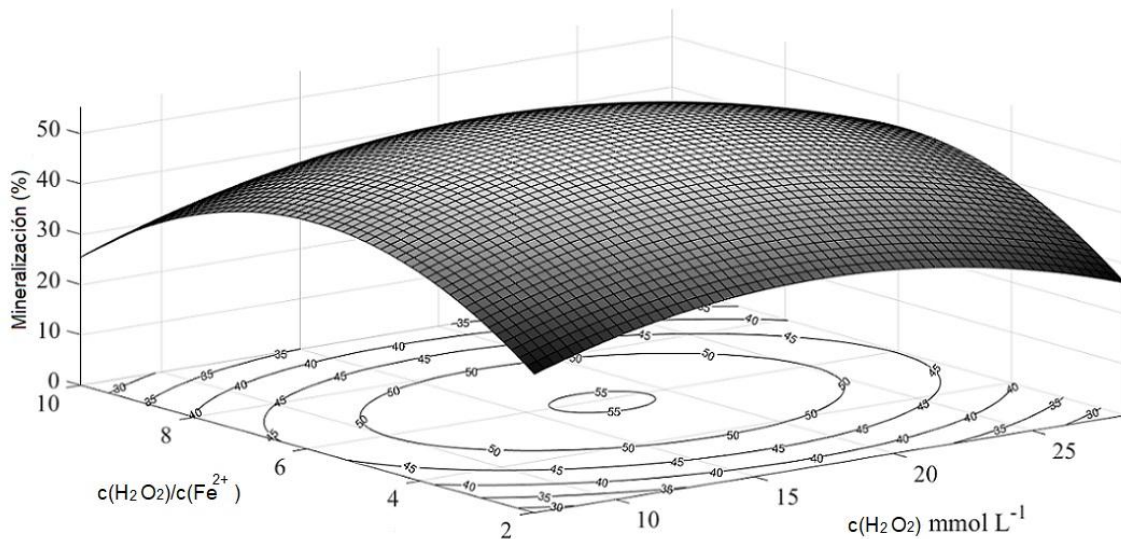


Figura 24. Superficie de respuesta y curvas de isóneas para la mineralización de la CIP en función de la  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  y la relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  en el proceso integrado US y oxidación con el reactivo Fenton

### 3.2.1.4 Conclusiones parciales

De acuerdo con los resultados obtenidos, la potencia y la frecuencia ultrasónicas, el pH y las concentraciones iniciales de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  influyeron en la degradación del PAR y la CIP. La degradación del PAR y la CIP aumentan al aumentar la potencia ultrasónica a un valor óptimo de frecuencia de 862 y 580 kHz respectivamente. La intensificación de la degradación del PAR y la CIP es posible mediante la combinación del US con el reactivo Fenton. En este estudio se obtiene, prácticamente, la degradación total del PAR y de la CIP, a 15 minutos de reacción para todas las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sal de hierro estudiadas. Las condiciones óptimas del proceso de sono-Fenton que garantizan una mineralización superior al 60% para el PAR son  $4,7 \text{ mmol L}^{-1}$  de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $14,4 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  para una relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  igual a 3 en una hora de reacción. Para la CIP las condiciones óptimas del proceso de sono-Fenton que garantizan una mineralización superior al 55% son  $3,09 \text{ mmol L}^{-1}$  de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $18,5 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  para una relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  igual a 6. Estos resultados demuestran que el proceso sono-Fenton puede ser considerado como un PAO para el tratamiento de aguas que contengan compuestos farmacéuticos.

Ver versión en inglés de parte de este acápite en el [Anexo F. \(Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency. Enhancement of paracetamol degradation by sono-Fenton process.\)](#)

### 3.2.2 Radiación gamma

#### 3.2.2.1 Influencia de la concentración inicial

La figura 25 ([Anexo C](#), Tabla C14) muestra la variación de la degradación y el rendimiento radiolítico del PAR y de la CIP en función de la concentración inicial de cada contaminante. Se puede observar que el mayor porcentaje de degradación se alcanza para la menor concentración inicial estudiada, lográndose a concentraciones de 50, 100, 150 y 200  $\text{mg L}^{-1}$  una degradación para el PAR de 100%, 53,9 %, 27,7% y 10,9%, respectivamente, a una dosis de 5 kGy, una tasa de dosis de  $6,69 \text{ kGy h}^{-1}$  y pH 5,5. De igual manera para la CIP, se observa el mismo comportamiento que para el PAR, donde se obtiene a concentraciones de 50, 75 y 100  $\text{mg L}^{-1}$  una degradación de 88%, 71,5% y 55,6%, respectivamente, a una dosis de 1 kGy, una tasa de dosis de  $4,53 \text{ kGy h}^{-1}$  y pH 5. Son varios los autores que reportan una disminución de la degradación de los

contaminantes con el aumento de su concentración inicial para diferentes PAOs. Quesada y colaboradores ([Quesada et al., 2009a](#)) reportan una disminución de la constante de degradación desde 0,0125 hasta 0,0036  $\text{min}^{-1}$  con el aumento de la concentración inicial de PAR de 25 a 150  $\text{mg L}^{-1}$  para la sonólisis. De Bel y colaboradores ([De Bel et al., 2011](#)) reportan la disminución en la constante de degradación con el aumento de la concentración inicial de la CIP para la sonólisis, obteniendo a concentraciones de 0,15, 1,5 y 15  $\text{mg L}^{-1}$  valores de 0,0204, 0,0141 y 0,0067  $\text{min}^{-1}$ .

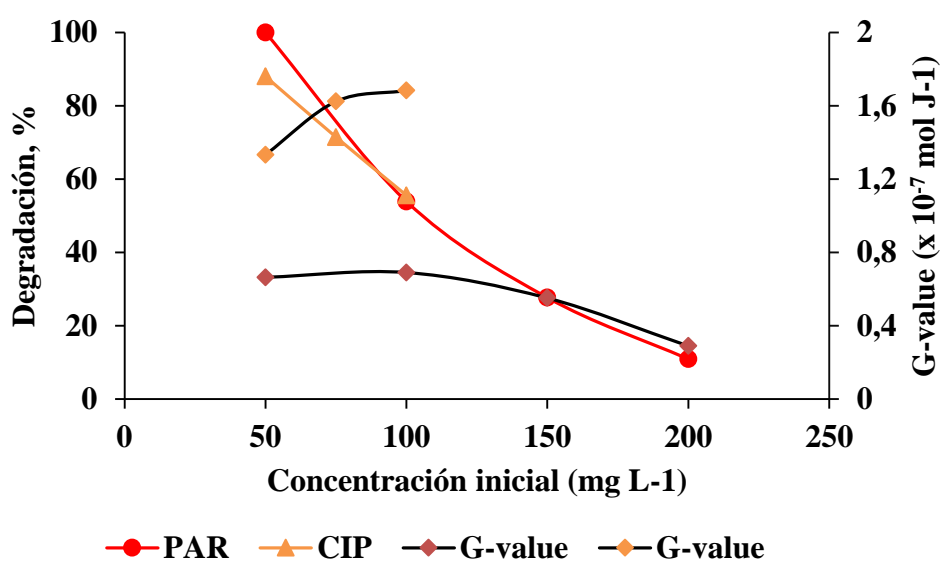


Figura 25. Influencia de la concentración inicial del PAR y la CIP en la degradación y en el rendimiento radiolíticos ( $D = 5 \text{ kGy}$ ;  $TD = 6,69 \text{ kGy h}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5,5$ ) y de la CIP ( $D = 1 \text{ kGy}$ ;  $TD = 4,53 \text{ kGy h}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5$ )

Por otra parte, en la figura 25 se observa que con el aumento de la concentración inicial del PAR aumenta el rendimiento radiolítico inicialmente de 0,66 a 0,69  $\times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  en el rango de 50 a 100  $\text{mg L}^{-1}$ , luego disminuye hasta 0,29  $\times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  para la concentración de 200  $\text{mg L}^{-1}$  y se retarda la degradación ya que es más propensa la reacción del fármaco con el radical  $\text{HO}^{\bullet}$ , y no con sus productos intermedios, los que experimentan una reacción de dimerización-desproporción que pueden llegar a restablecer la estructura original del PAR ([Szabó et al., 2012](#)). Por otro lado, se muestra como el rendimiento radiolítico para la CIP aumenta con el incremento de la concentración inicial de este contaminante. Sayed y colaboradores ([Sayed et al., 2016](#)) reportan igual tendencia para este mismo compuesto.

A manera de conclusión parcial se puede decir que para ambas moléculas la tendencia general es que con el aumento de la concentración inicial del fármaco disminuye el porcentaje de degradación del mismo, aunque la cantidad total de fármaco que se degrada es mayor. Un comportamiento similar de la influencia de la concentración inicial en la degradación radiolítica de diferentes fármacos se ha publicado por varios autores. Sánchez y colaboradores ([Sánchez et al., 2009a](#)) reportaron un aumento de la constante de dosificación con la disminución de la concentración inicial de metronidazol, mientras que Shah y colaboradores ([Shah et al., 2014](#)) lo hacen para el endosulfán.

### 3.2.2.2 Influencia del pH de la disolución

Los resultados obtenidos para el PAR (Figura 26, [Anexo C](#), Tabla C15) en los experimentos a diferentes pH no muestran diferencias estadísticamente significativas en la degradación del contaminante con el aumento del pH de 2,6 a 5,5 con valores de 48,9% y 53,9%, respectivamente, a una dosis de 5 kGy, una tasa de dosis de 6,69 kGy h<sup>-1</sup> y una concentración inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> para un nivel de confianza del 95%. Sin embargo, un aumento del pH hasta 9 provoca que la degradación disminuya hasta 17,3%. Quesada y colaboradores ([Quesada et al., 2009a](#)) reportaron para la sonodegradación del PAR un máximo de 56,2 % a pH 5,5 y con su aumento, disminuye el porcentaje de degradación. La similitud en el comportamiento se explica por los mismos elementos expuestos anteriormente, relacionados con el estado de la carga del contaminante y el comportamiento de los radicales libres con la variación del pH.

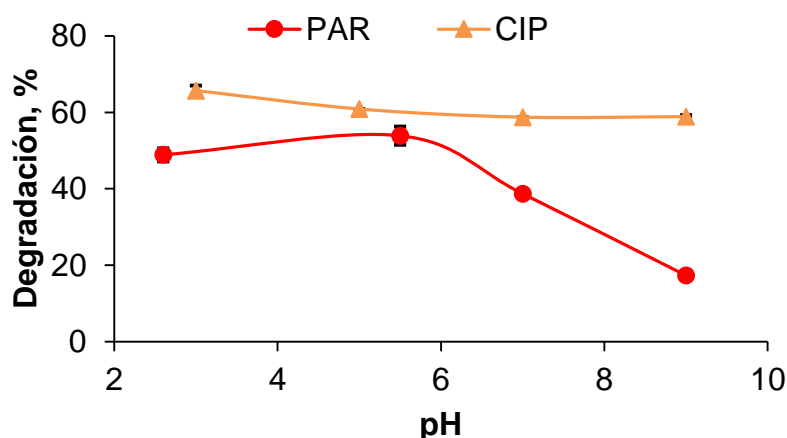


Figura 26. Influencia del pH de la disolución en la degradación radiolítica del PAR y la CIP. PAR (D= 5 kGy; TD=6,69 kGy h<sup>-1</sup>; Co=100 mg L<sup>-1</sup>); CIP (D=1 kGy; TD=4,24 kGy h<sup>-1</sup>; Co=100 mg L<sup>-1</sup>)

Por otro lado, el porcentaje de degradación para la CIP (Figura 26, [Anexo C](#), Tabla C15) disminuye con el aumento del pH a una dosis de 1 kGy, una tasa de dosis de 4,24 kGy h<sup>-1</sup> y una concentración inicial del fármaco de 100 mg L<sup>-1</sup>, siendo el medio ácido el más indicado para una mejor degradación. Sayed y colaboradores ([Sayed et al., 2016](#)) reportaron una disminución de la constante de dosificación de 0,005 a 0,0038 Gy<sup>-1</sup> con el aumento del pH desde 3,6 hasta 10,8 para la CIP, esto se debe a la protonación de la molécula en medio ácido posibilitando una mejor reacción con el radical HO<sup>•</sup>.

En el rango de pH 4-7, para diferentes contaminantes se obtiene una mayor eficiencia en la degradación radiolítica, siendo menos favorables en medios alcalinos. Esto se debe a la disociación del radical HO<sup>•</sup> en medio alcalino (R.49), mientras que en medio ácido se favorece la reacción del electrón hidratado con el catión hidrógeno (R.47), produciendo radicales H<sup>•</sup> y, a su vez, favoreciendo la reacción de recombinación con el radical HO<sup>•</sup> (R.41). Ocampo y colaboradores ([Ocampo et al., 2011](#)) reportaron para el caso de la citarabina las mejores condiciones de degradación bajo radiación a pH 5. Sánchez y colaboradores ([Sánchez et al., 2009a](#)) reportaron la mejor degradación de metronidazol en medio ácido a pH 2,7 mientras que Chu y colaboradores ([Chu y Wang, 2016](#)) reportaron para el 3-cloro-4-ácido hidroxibenzoico el mismo resultado.

En sentido general, para los fármacos en estudio, la influencia del pH varía en cada contaminante en función de su pK<sub>a</sub>. La degradación radiolítica se vió favorecida en



condiciones ácidas, y se desfavorece a pH básico. Para la CIP la tendencia es a disminuir en el rango de pH ensayado, mientras que para el PAR se obtiene un óptimo del valor de degradación a pH 5,5.

### 3.2.2.3 Influencia de la dosis absorbida

Con el objetivo de conocer el comportamiento de la degradación radiolítica del PAR y la CIP en función de la dosis absorbida se analizó la variación de la concentración de los fármacos en disolución acuosa en función de la dosis, para lo que se asumió un modelo similar al de la cinética de pseudo-primer orden (Ec.3). Mediante regresión lineal se obtuvo la constante de dosificación. La figura 27 ([Anexo E](#), Tablas E13-E14) muestra la variación de la degradación radiolítica del PAR y la CIP. Las constantes de dosificación obtenidas fueron de  $0,00029 \text{ Gy}^{-1}$  ( $r^2 = 0,9998$ ) y  $0,00075 \text{ Gy}^{-1}$  ( $r^2 = 0,9968$ ) para el PAR y la CIP, respectivamente. Los puntos representan los valores experimentales y las curvas el modelo.

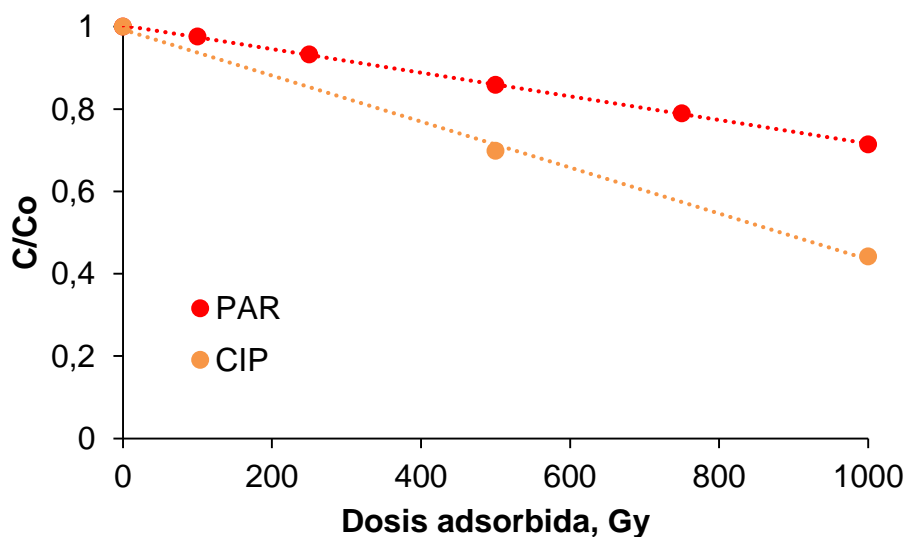


Figura 27. Degradación del PAR y la CIP en función de la dosis absorbida. (PAR):  $TD= 6,69 \text{ kGy h}^{-1}$ ;  $c_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $pH= 5,5$ . (CIP):  $TD=4,53 \text{ kGy h}^{-1}$ ;  $c_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $pH= 5$

Del análisis del comportamiento de la degradación de las dos moléculas la CIP es la que más rápido se degrada. La degradación del PAR (Figura 27, [Anexo C](#), Tabla C16) aumenta con el aumento de la dosis de radiación, obteniéndose para 100, 500, 1000 y

5000 Gy una degradación de 2,4; 14,1; 28,6 y 53,9% respectivamente, a una concentración inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> y pH 5,5. Szabó y colaboradores ([Szabó et al., 2012](#)) reportaron un comportamiento similar con el aumento de la dosis de radiación para el PAR utilizando como tasa de dosis 1,5 kGy h<sup>-1</sup>, y a una concentración inicial de 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> (15,12 mg L<sup>-1</sup>) este se degrada completamente a 1 kGy. Por su parte, Torun y colaboradores ([Torun et al., 2015](#)) reportaron una degradación completa del fármaco a una dosis de 5 kGy, una tasa de dosis de 0,03 kGy h<sup>-1</sup> y una concentración inicial del fármaco de 50 mg L<sup>-1</sup>.

El rendimiento radiolítico (G-value, Figura 28) para el PAR aumenta inicialmente en el intervalo de 100 a 1000 Gy y después disminuye con el aumento de la dosis de radiación, siendo 1,9x10<sup>-7</sup> mol J<sup>-1</sup> el mayor valor obtenido para una dosis de 1 kGy. La explicación de este fenómeno se debe, principalmente, a que producto de la degradación de la molécula en las primeras etapas del proceso de radiación, va quedando menos soluto con el cual el radical HO<sup>•</sup> puede reaccionar, y junto a las reacciones con productos intermedios y de recombinación del radical HO<sup>•</sup> provocan una disminución de la cantidad de moléculas que se degradan por unidad de energía ([Sayed et al., 2016](#)).

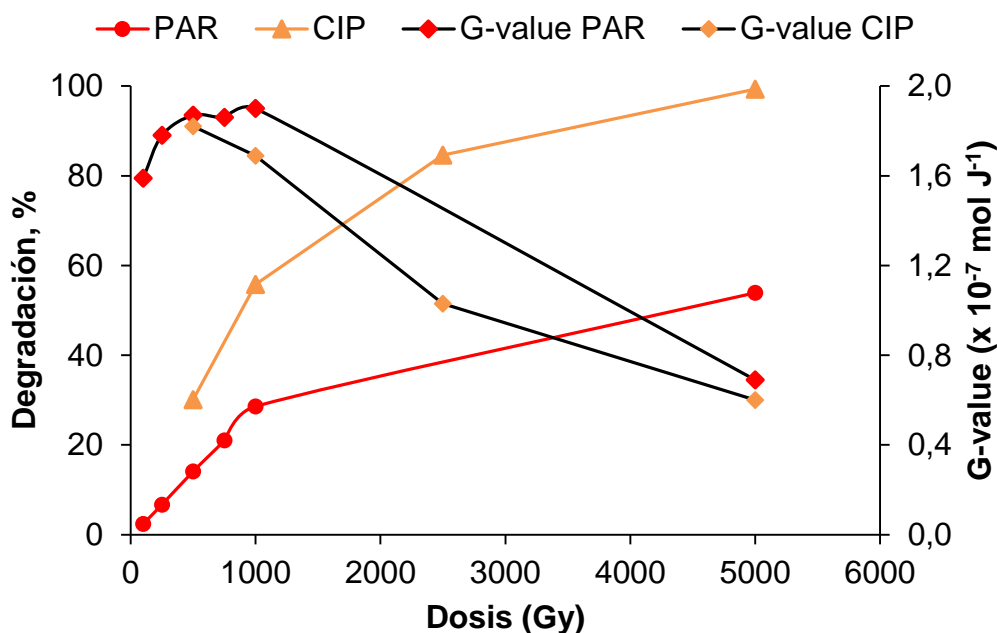


Figura 28. Influencia de la dosis absorbida en la degradación radiolítica del PAR y el rendimiento radiolítico ( $c_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=5,5$ ;  $\text{TD}=6,69 \text{ kGy h}^{-1}$ ) y de la CIP ( $c_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=5$ ;  $\text{TD}=4,53 \text{ kGy h}^{-1}$ )

Igualmente, la degradación de la CIP (Figura 28, [Anexo C](#), Tabla C16) aumenta con el incremento de la dosis de irradiación, observándose para valores de 0,5; 1; 2,5 y 5 kGy una degradación del 30,1; 55,8; 84,6 y 99,3%, respectivamente. Sayed y colaboradores ([Sayed et al., 2016](#)) realizaron un estudio de dosis para una concentración inicial de la CIP de  $4,6 \text{ mg L}^{-1}$  a dosis de 145, 290, 435 y 870 Gy, obteniendo una mayor degradación con el aumento de la dosis de irradiación y una degradación casi completa en la dosis más alta. Por otra parte, el rendimiento radiolítico para la CIP mantiene la misma tendencia que para el PAR, observándose como valor máximo  $1,82 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$  para una dosis de 0,5 kGy. Igualmente Sayed y colaboradores ([Sayed et al., 2016](#)) reportaron una disminución del rendimiento radiolítico de la CIP con el aumento de la dosis hasta valores entre 0,14 y  $0,56 \text{ moléculas} \times (100\text{eV})^{-1}$ .

En sentido general, el estudio de la degradación radiolítica del PAR y la CIP muestra que, al aumentar la dosis absorbida, lo que está vinculado a un aumento en el tiempo de exposición de los contaminantes a la radiación, se produce un incremento en el porcentaje de degradación de los mismos. Sin embargo, la eficiencia en la degradación, caracterizada por el rendimiento radiolítico, disminuye con el aumento de la dosis.

Varios autores reportan un comportamiento similar para diferentes contaminantes tanto para la degradación como para el rendimiento radiolítico. Sánchez y colaboradores ([Sánchez et al., 2009a](#)) observaron para el nitroimidazol un aumento de la degradación con el aumento de la dosis siendo el rendimiento radiolítico de 2,08 y 1,27 moléculas x  $(100\text{eV})^{-1}$  para dosis de 107 y 695 Gy. Zheng y colaboradores ([Zheng et al., 2011](#)) realizaron un estudio del ibuprofeno a dosis entre 0,2 y 1,1 kGy y concentración inicial de  $28,3\text{ mg L}^{-1}$ , obteniendo una mayor degradación con el aumento de la dosis absorbida, alcanzando el 100% de degradación a la dosis más alta y una disminución en el rendimiento radiolítico de 2,62 a  $1,20\text{ moléculas x } (100\text{eV})^{-1}$ . Kongmany y colaboradores ([Kongmany et al., 2014](#)) estudiaron la degradación del forbol 12,13-diacetato a dosis desde 0,5 hasta 3 kGy obteniendo una mayor degradación con el aumento de la dosis con 100% de degradación a la mayor dosis ensayada. En cuanto al rendimiento radiolítico, observaron un aumento en el rango de dosis de 0,5 a 1 kGy debido a un retraso por la presencia de metanol a concentración de 1% por volumen, y de 1 a 3 kGy decrece, como es de esperar. Rivas y colaboradores ([Rivas et al., 2017](#)) reportaron un estudio de la sulfadiazina a dosis entre 0,1 y 5,0 kGy y una concentración inicial de  $25\text{ mg L}^{-1}$ , obteniendo un incremento en la degradación y en la mineralización con el aumento en la dosis adsorbida. Se alcanzó un 100% de degradación de la sulfadiazina a la dosis de 5,0 kGy y una disminución del rendimiento radiolítico con el incremento de la dosis.

### **3.2.2.4 Intensificación de la degradación radiolítica con la adición de peróxido de hidrógeno**

La combinación de la radiólisis y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  provocan un incremento en la formación del radical  $\text{HO}^\bullet$  (R.50-R.52), por lo que se decidió evaluar la acción simultánea de la radiación gamma y este oxidante. Sin embargo, un aumento excesivo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede favorecer la recombinación de los radicales (R.40) y provocar un retraso del proceso de degradación. Por ello, es necesario estudiar, para cada contaminante, la influencia de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el medio de reacción y determinar el valor de oxidante que garantiza la mejor respuesta.

La degradación del PAR mediante la combinación de la radiólisis del agua en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 29, [Anexo C](#), Tabla C17) provoca un incremento en la degradación radiolítica, observándose un 95,2% a concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $41,7\text{ mmol L}^{-1}$ ,

correspondiente a tres veces la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación del PAR y una mineralización del 42,7%, mientras que sin la adición del oxidante sólo se logra un 48,9% para la degradación del fármaco y un 24,9% de mineralización. La aparición de efectos sinérgicos juega un papel importante, lo que se evidencia al comparar los resultados obtenidos con la reacción en la que solamente se emplea  $H_2O_2$  (sin radiación), donde se logra una degradación de 0,7% y una mineralización de 0,3% mediante el uso del  $H_2O_2$  solamente.

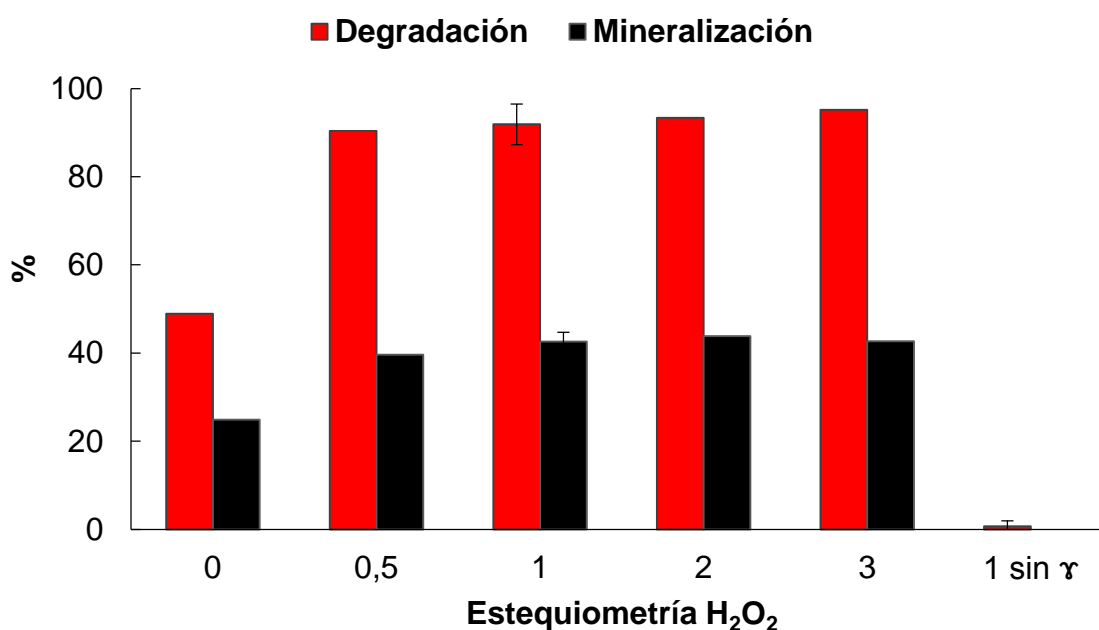


Figura 29. Influencia en la degradación y mineralización radiolítica del PAR con la adición de peróxido de hidrógeno ( $D=5$  kGy;  $TD=6,69$  kGy  $h^{-1}$ ;  $pH=2,6$ ;  $c_0=100$  mg  $L^{-1}$ )

Es importante resaltar que los resultados obtenidos en la degradación y mineralización estudiadas con la adición del oxidante no presentan diferencias estadísticamente significativas, por lo que se recomienda, en el caso del PAR, trabajar a la menor concentración de las estudiadas,  $6,9$  mmol  $L^{-1}$ , correspondiente a la mitad de la relación estequiométrica necesaria para la oxidación del PAR.

Igualmente, la degradación de la CIP se ve intensificada con la adición de  $H_2O_2$  (Figura 30, [Anexo C](#), Tabla C17) observándose un 91,1% y una mineralización de 45,5% con  $14,2$  mmol  $L^{-1}$  del oxidante, correspondiente la concentración estequiométrica necesaria para la oxidación de la CIP, mientras que sin la adición del oxidante la degradación alcanza solamente un 55,8%.

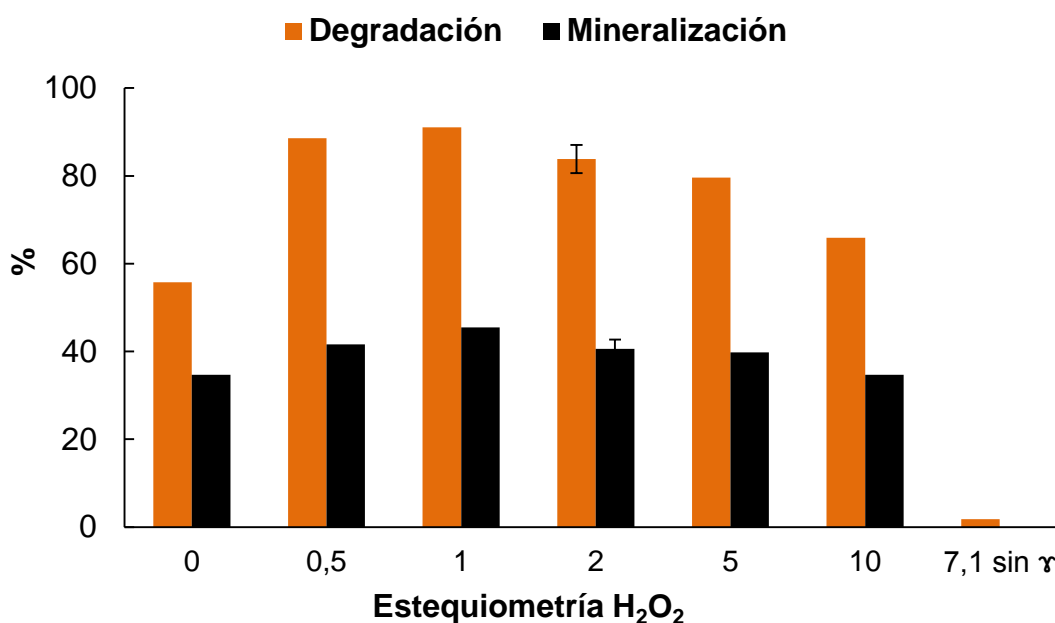


Figura 30. Influencia en la degradación radiolítica de la CIP en presencia de peróxido de hidrógeno ( $D=1$  kGy;  $TD=4,24$ ;  $kGy\ h^{-1}$   $pH=2,6$ ;  $co=100$   $mg\ L^{-1}$ )

Para concentraciones superiores a la concentración estequiométrica necesaria para la oxidación de la CIP,  $14,2\ mmol\ L^{-1}$ , disminuye la degradación y la mineralización de la CIP argumentado por las reacciones de recombinación mencionadas anteriormente. La degradación de la CIP con la adición de  $H_2O_2$  en ausencia de la radiación gamma fue de 1,8%, lo que demuestra que la sinergia de la combinación de la irradiación con el oxidante juega un papel importante en el proceso. La combinación de  $H_2O_2$  con la radiación gamma influye grandemente en un aumento de la degradación del contaminante, siendo el tiempo de exposición y la dosis de irradiación menores que los obtenidos cuando se utiliza solamente la radiación ionizante ([Choi et al., 2010](#); [Liu et al., 2014](#); [Iqbal y Bhatti, 2015](#)). Varios autores reportan un comportamiento similar al integrar la radiación gamma y el empleo del agente oxidante, con un mayor porcentaje de degradación para diferentes fármacos ([Choi et al., 2010](#); [Yu et al., 2010](#); [Guo et al., 2012](#); [Rivas et al., 2017](#)).

### 3.2.2.5 Intensificación de la degradación radiolítica con el reactivo Fenton

Teniendo en cuenta que varios autores reportan un incremento en el porcentaje de degradación para diferentes contaminantes con la integración del reactivo Fenton y la

radiólisis del agua ([Guo et al., 2012](#); [Liu et al., 2014](#)), se decidió evaluar el efecto simultáneo de los dos procesos en la degradación de los dos fármacos.

Para el PAR se escogió en este estudio una D de 5 kGy, ya que a este valor la degradación del PAR es de 53,9%. Como resultado de la combinación del reactivo Fenton y la radiólisis del agua se observa un incremento en la degradación y mineralización del PAR (Tabla 25). En todas las condiciones ensayadas con el reactivo Fenton la degradación y la mineralización del PAR fueron superiores al 96 y 46%, respectivamente, ambos por encima de lo obtenido por el proceso con radiación gamma solo (experimento 1 de la tabla 25). Igualmente, el resultado fue mejor que lo obtenido en el proceso de intensificación con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, donde la degradación fue superior en un 5% y la mineralización en un 18%. Con el aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta el porcentaje de degradación sin prácticamente variar la concentración de iones Fe<sup>2+</sup>. Por otra parte, la mineralización aumenta con el aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desde 6,9 a 13,9 mmol L<sup>-1</sup> cuando la relación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> se mantiene constante y se alcanza el máximo para las relaciones H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> de 6 y 10. En esas condiciones se intensifica el proceso de degradación y mineralización radiolítica, obteniendo la degradación completa y un 63,7% de mineralización. La acción del reactivo Fenton sin la radiación gamma degrada completamente el fármaco, pero se mineraliza solamente un 15,8%, por lo que para la mineralización se evidencia el efecto sinérgico de la combinación de la radiación gamma con el reactivo Fenton en el proceso.

Como resultado del análisis de regresión múltiple del diseño experimental se obtuvo un modelo matemático que describe la variación de la mineralización radiolítica del PAR en función de las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e iones Fe<sup>2+</sup> (ecuación 24, análisis de regresión y análisis de varianza ([Anexo E](#), Tablas E15-E16) para una D de 5 kGy y una TD de 6,69 kGy h<sup>-1</sup>.

Tabla 25. Degradación y mineralización del PAR mediante la combinación de la reacción de Fenton y la radiación gamma (D=5 kGy; TD=6,69 kGy h<sup>-1</sup>; pH=3; c<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>)

No	Relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup>	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), mmol L <sup>-1</sup>	Fe <sup>2+</sup> , mmol L <sup>-1</sup>	Degradación (%)	Mineralización (%)
1	-	0	0	48,9	24,9
2	10	6,9	0,7	97,2	49,3
3	6	6,9	1,2	97,1	51,5
4	2	6,9	3,5	96,8	46,7
5	10	13,9	1,4	97,4	62,4
6	6	13,9	2,3	100	63,7 ± 3,1
7	6	13,9	2,3	96,8 ± 0,01*	15,8 ± 1,2*
8	2	13,9	7,0	97,3	56,8
9	10	27,8	2,8	100,0	59,8
10	6	27,8	4,6	100,0	62,1
11	2	27,8	13,8	97,4	53,3

\*Experimentos sin radiación gamma

$$\begin{aligned} \text{Min PAR (\%)} = & 28,97 - 1,51c(\text{Fe}^{2+}) - 0,23(\text{Fe}^{2+})^2 + 3,94 c(\text{H}_2\text{O}_2) & (\text{Ec.24}) \\ & + 0,17c(\text{H}_2\text{O}_2)c(\text{Fe}^{2+}) - 0,11c(\text{H}_2\text{O}_2)^2 \end{aligned}$$

El modelo describe de manera adecuada el experimento para un nivel de significación inferior a 0,01 con un coeficiente de regresión del 98,6%. La variable que mayor incide en favor de la mineralización del PAR es la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mayor valor absoluto del estadígrafo de Student). A partir del modelo se construyó la superficie de respuesta y curva de isolíneas (figura 31) de la mineralización en función de las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e iones Fe<sup>2+</sup>. En la figura se aprecia que la mineralización es estable en un intervalo de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 12 a 24 mmol L<sup>-1</sup> y de iones Fe<sup>2+</sup> de 1 a 5 mmol L<sup>-1</sup>, donde se alcanza el máximo de mineralización con valores superiores al 60%. A partir del modelo estadístico se determinaron y verificaron las condiciones experimentales óptimas para el proceso de radio-Fenton para una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 21,2 mmol L<sup>-1</sup> y una concentración de iones Fe<sup>2+</sup> de 4,61 mmol L<sup>-1</sup>, que representa una relación de c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/c(Fe<sup>2+</sup>) de 4,6, con una mineralización óptima de 67,25%.



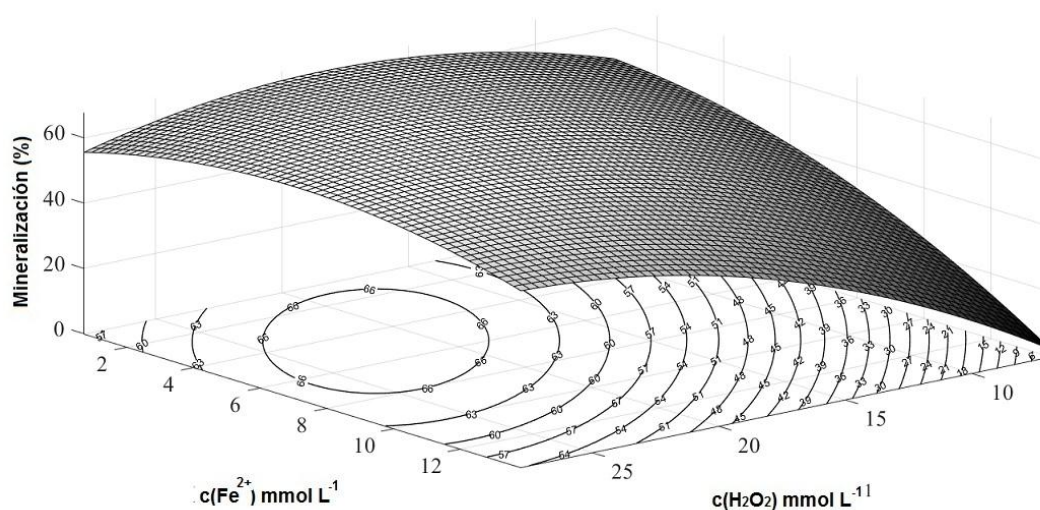


Figura. 31 Superficie de respuesta y mapa de isólinas de la mineralización del PAR en el proceso integrado de la radiación gamma con el reactivo de Fenton ( $D=5$  kGy;  $TD=6,69$  kGy  $h^{-1}$ ;  $pH=3$ ;  $c_0=100$  mg  $L^{-1}$ )

Para la CIP se escogió para este estudio una  $D$  de 1 kGy, ya que a este valor la degradación es de 55,8%. En el estudio de la dosis adsorbida se refleja que para 5 kGy la degradación alcanzó un 100%. Como resultado de la combinación del reactivo Fenton y la radiólisis del agua se observa al igual que para el PAR un incremento en la degradación y mineralización de la CIP (Tabla 26).

Como resultado del análisis de regresión múltiple del diseño experimental se obtuvo un modelo matemático que describe la variación de la mineralización radiolítica de la CIP en función de las concentraciones de  $H_2O_2$  e iones  $Fe^{2+}$  (ecuación 25, análisis de regresión y análisis de varianza en [Anexo E](#), Tablas E17-E18) para una  $D$  de 1 kGy y una  $TD$  de 4,23 kGy  $h^{-1}$ .

Tabla 26. Degradación y mineralización de la CIP mediante la combinación del reactivo Fenton y la radiación gamma (D=1 kGy; TD=4,23 kGy h<sup>-1</sup>; pH=3; c<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>)

No	Relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup>	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), mmol L <sup>-1</sup>	Fe <sup>2+</sup> , mmol L <sup>-1</sup>	Degradación (%)	Mineralización (%)
1	-	0	0	55,8	27,7
2	10	7,1	0,7	98,2	50,4
3	6	7,1	1,2	97,5	51,9
4	2	7,1	3,5	96,9	46,8
5	10	14,2	1,4	98,7	63,3
6	6	14,2	2,4	99,5 ± 0,02	62,9 ± 3,4
7	6	14,2	2,4	99,7 ± 0,01*	23,8 ± 1,4*
8	2	14,2	7,1	98,5	57,6
9	10	28,4	2,8	99,7	58,6
10	6	28,4	4,7	99,9	62,0
11	2	28,4	14,2	96,4	52,7

\*Experimentos sin radiación gamma

$$\text{Min CIP (\%)} = 29,18 + 3,91 c(\text{H}_2\text{O}_2) - 1,58c(\text{Fe}^{2+}) + 0,18c(\text{Fe}^{2+})(\text{H}_2\text{O}_2) - 0,11c(\text{H}_2\text{O}_2)^2 - 0,24(\text{Fe}^{2+})^2 \quad (\text{Ec.25})$$

El modelo describe de manera adecuada el experimento para un nivel de significación inferior a 0,01 con un coeficiente de regresión del 97,6%. La variable que mayor incide en favor de la mineralización de la CIP al igual que para el PAR es la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mayor valor absoluto del estadígrafo de Student). A partir del modelo se construyó la superficie de respuesta y curva de isolíneas (figura 32) de la mineralización en función de las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e iones Fe<sup>2+</sup>. En la figura se aprecia que la mineralización es estable en un intervalo de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 15 a 25 mmol L<sup>-1</sup> y de iones Fe<sup>2+</sup> de 2 a 8 mmol L<sup>-1</sup>, donde se alcanza el máximo de mineralización con valores superiores al 60%.

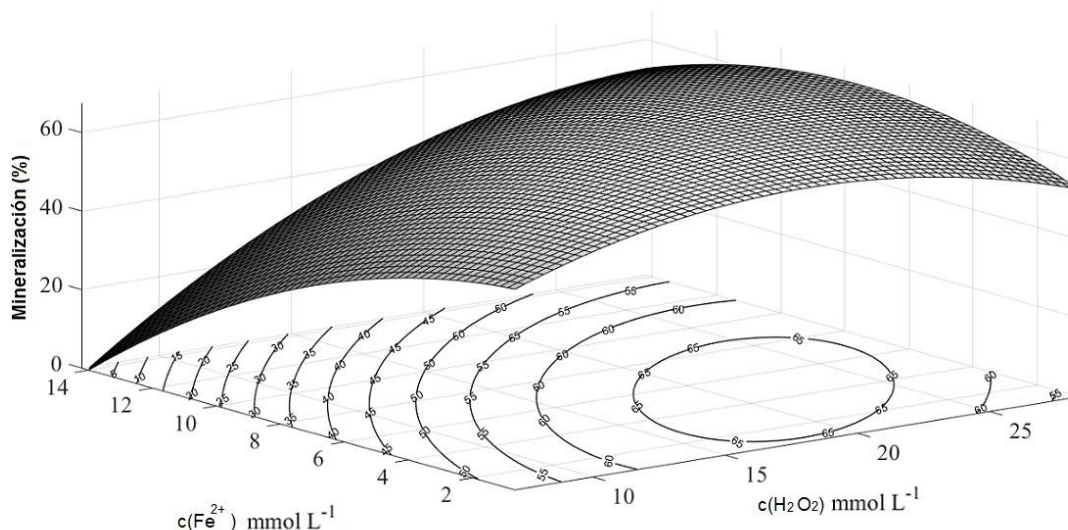


Figura. 32 Superficie de respuesta y mapa de isolíneas de la mineralización de la CIP en el proceso integrado de la radiación gamma con el reactivo de Fenton ( $D=1$  kGy;  $TD=4,23$  kGy  $h^{-1}$ ;  $pH=3$ ;  $c_0=100$  mg  $L^{-1}$ )

A partir del modelo estadístico se determinaron y verificaron las condiciones experimentales óptimas para el proceso de radio-Fenton para una concentración de  $H_2O_2$  de  $21,5$  mmol  $L^{-1}$  y una concentración de iones  $Fe^{2+}$  de  $4,83$  mmol  $L^{-1}$ , que representa una relación de  $c(H_2O_2)/c(Fe^{2+})$  de  $4,45$ , con una mineralización óptima de  $67,45\%$ .

### 3.2.2.6 Conclusiones parciales

El proceso de degradación de los fármacos en estudio en disolución acuosa por radiación gamma es más eficiente para la CIP que para el PAR. La degradación aumenta con la disminución de la concentración inicial de ambas moléculas. El pH juega un papel importante en todos los casos, viéndose favorecido para condiciones ácidas, con los mejores resultados a pH  $5,5$  para el PAR y pH  $3$  para la CIP. En cuanto a la dosis de irradiación, con el aumento de la misma aumenta la degradación. La integración de la radiación gamma con  $H_2O_2$  garantiza la intensificación del proceso con un aumento de la degradación de más de un  $35\%$  para ambas moléculas. La combinación de la radiación gamma con la reacción de Fenton garantiza la eliminación total de ambos fármacos y un aumento de la mineralización hasta más del  $60\%$  para ambas moléculas. Las condiciones óptimas para ambos modelos ofrecen una mineralización superior al  $67\%$  para una concentración de  $H_2O_2$  y de iones  $Fe^{2+}$  de  $21,2$  y  $4,61$  mmol  $L^{-1}$ , respectivamente, para el PAR y  $21,50$  y  $4,83$  mmol  $L^{-1}$ , respectivamente, para la CIP.

Ver versión en inglés de parte de este acápite en el [Anexo F. \(Improving degradation of paracetamol by integrating gamma radiation and Fenton processes.\)](#)

### 3.2.3 Radiación ultravioleta

#### 3.2.3.1 Influencia del pH de la disolución

El valor del pH inicial se varió para estudiar su efecto sobre la degradación de los fármacos en el proceso UV. En la figura 33 ([Anexo C](#), Tabla C18) se muestran los resultados obtenidos en la degradación del PAR y la CIP a diferentes valores de pH inicial para una hora de reacción. La degradación del PAR por fotólisis a  $\lambda$  superiores a 280 nm fue casi insignificante, con una degradación máxima de sólo 4,2% después de cinco horas de reacción a un pH inicial de 2,6 ([Anexo C](#), Tabla C18) y un 1,3% para 60 minutos. Durante la oxidación, el pH de la reacción del medio disminuyó en ambos casos debido a la formación de ácidos intermedios con un valor de pH final que varió entre 2,0 y 5,0. La radiación UV descompone las moléculas orgánicas rompiendo los enlaces y formando radicales libres, pero la velocidad de esta reacción es muy lenta, independientemente del valor del pH. Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta que el PAR absorbe la radiación hasta un valor de  $\lambda$  igual a 310 nm con un máximo a 245 nm ([Anexo D](#), Figura D4), además de que el portalámparas de borosilicato utilizado para este experimento, no permite el paso de la radiación a  $\lambda$  inferiores a 280 nm y solamente transmite un 50% de esta radiación. Estudios anteriores confirmaron que a pH entre 2,5 y 5,5 la radiación UV degrada muy poco la molécula del PAR, como consecuencia de su débil absorción dentro del rango de 300 a 800 nm ([Andreozzi et al., 2003](#); [Yanxiang et al., 2010](#); [Aguilar et al., 2011](#); [Velichkova et al., 2017](#)). Estos estudios demostraron que la foto-degradación del PAR es ínfima y la mineralización es casi nula. Sin embargo, en el caso de la CIP se observa como con el aumento del pH aumenta la degradación de la molécula de un 32% a un 96% para pH 3 y 7, respectivamente. Al igual que en el PAR, los valores de la mineralización resultaron ser muy bajos, un 0,21% correspondiente a pH 3 y un 4,3% a pH 7, lo que indica la remanencia en la solución de subproductos de oxidación, difíciles de degradar. Otros autores reportaron una dependencia importante de la degradación de la CIP con el pH con una máxima foto-estabilidad a pH 3 ([Vasconcelos et al., 2009](#); [Avisar et al., 2010](#); [Van Doorslaer et al., 2011](#); [Haddad y Kümmerer, 2014](#)). Vasconcelos y colaboradores ([Vasconcelos et al., 2009](#)) reportaron resultados similares con una velocidad de degradación más rápida para la CIP a pH 7.

Este pH está muy cercano al punto isoeléctrico de la CIP. Igualmente ellos reportaron menor degradación a pH 5 y 9, donde la CIP se encuentra en forma de catión y anión, respectivamente ([Anexo D](#), Figura D1).

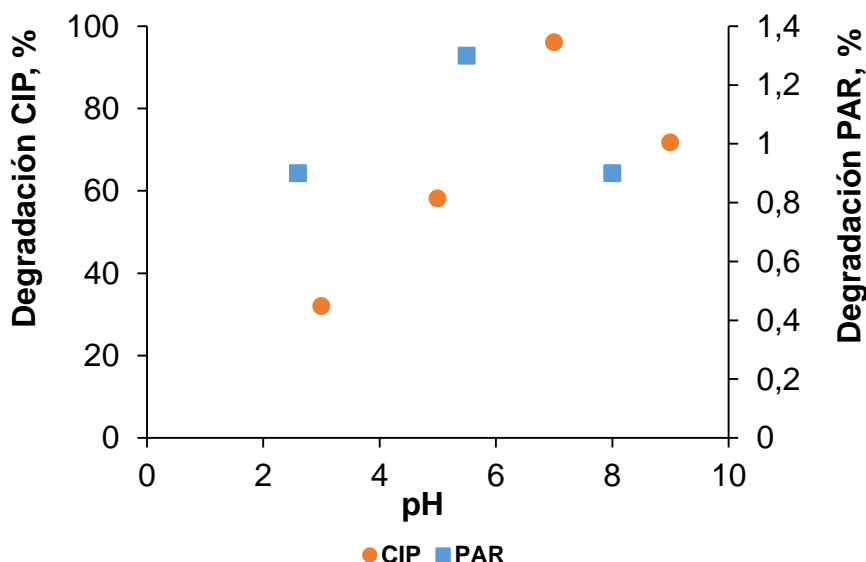


Figura 33. Degradación del PAR\* y de la CIP\*\* por fotólisis UV a diferentes valores de pH inicial.  $c_0(\text{PAR})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_0(\text{CIP})= 100 \text{ mg L}^{-1}$  T= 30°C; t= 60 min; \*porta-lámpara de borosilicato; \*\* porta-lámpara de cuarzo

Los resultados de Avisar y colaboradores para la CIP ([Avisar et al., 2010](#)) son similares a los reportados por Vasconcelos y colaboradores ([Vasconcelos et al., 2009](#)) en un rango más estrecho de pH (5-7), un aumento en el pH de 5 a 7 provoca un aumento en la fotodegradación. En estos estudios la mineralización igualmente fue muy baja, inferior a un 10%. Esta dependencia con el pH puede deberse a que la molécula presenta diferentes coeficientes de absorción molar a estos valores de pH y a la coincidencia o no de los máximos de absorción de la molécula con los máximos de emisión de la lámpara ([Avisar et al., 2010](#)). De una parte, el portalámparas utilizado para la fotólisis de la CIP fue de cuarzo, el cual permite el paso de toda la radiación ([Anexo D](#), Figura D6), y de otra, el espectro de absorción de la CIP tiene su máximo a 278 nm y a pesar de que el rendimiento de formación de radicales HO• es dependiente de la  $\lambda$  (R.54), se puede concluir que, además de la oxidación por fotólisis directa de la molécula no se puede descartar la oxidación por vía radicalica. Se conoce que la radiación UV solamente induce transformaciones periféricas en los grupos funcionales de la CIP ([Ou et al., 2016](#)).

Resultados similares en la influencia del pH en la degradación de la CIP fueron reportados por Tarek y colaboradores ([Tarek et al., 2011](#)) con un aumento en la velocidad de reacción de pH 3 a 6 para luego disminuir a pH 9. Los subproductos de la fotodegradación resultan aún no biodegradables y muy difíciles de mineralizar ([Vasconcelos et al., 2009](#); [Haddad y Kümmerer, 2014](#)).

### 3.2.3.2 Intensificación de la degradación fotolítica con la adición de peróxido de hidrógeno

La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mejoró la eficiencia de degradación de las moléculas. La radiación UV combinada con la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es capaz de mejorar la conversión de ambas moléculas, lo que indica que la radiación es capaz de generar una cierta cantidad de radicales  $\text{HO}^\bullet$  (R.58), aunque el  $\text{H}_2\text{O}_2$  no absorbe la radiación de forma significativa a valores de  $\lambda$  superiores a 360 nm siendo poca la formación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  ([Pignatello, 1992](#)). Para el PAR se obtuvieron los mejores resultados para una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 41,7 mmol  $\text{L}^{-1}$  (correspondiente a tres veces la relación estequiométrica necesaria para la oxidación del PAR) a pH 2,6 alcanzando una degradación de 8,2% en una hora de reacción ([Anexo C](#), Tabla C19). Es necesario destacar que al igual que en los experimentos de UV el portalámparas de borosilicato, utilizado para este experimento, no permite el paso de la radiación a  $\lambda$  inferiores a 280 nm y la absorción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es máxima a 220 nm. Debido a la baja absorción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a las  $\lambda$  de trabajo, el empleo de mayores concentraciones de oxidante podría mejorar la eficiencia en la degradación. A pesar del aumento en la degradación, aún quedan subproductos que permanecen en la solución. Aguilar y colaboradores ([Aguilar et al., 2011](#)) detectaron además la presencia de la hidroquinona y benzoquinona entre los subproductos de oxidación, al igual que otros estudios reportados por Andreozzi y colaboradores ([Andreozzi et al., 2003](#)). Estos subproductos son los primeros en aparecer al degradarse el PAR conteniendo las estructuras básicas de esta molécula y van desapareciendo en la medida en que aumente la intensidad del proceso con la concentración óptima de oxidante.

Para la CIP la mayor degradación (99,2%) y mineralización (38,1%) se obtuvieron para una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 70,9 mmol  $\text{L}^{-1}$ , correspondiente a cinco veces la concentración estequiométrica necesaria para la oxidación de la CIP, (figura 34, [Anexo C](#), Tabla C19) para el mismo tiempo de reacción. Concentraciones superiores de oxidante no mejoraron la mineralización para la CIP, por lo que se puede decir que para

las condiciones estudiadas éste es el mejor valor de concentración. Un aumento excesivo de oxidante puede incidir de forma negativa en la degradación ya que se favorece la recombinación de los radicales HO<sup>\*</sup> y por otra parte el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede reaccionar con los mismos disminuyendo su concentración en el medio. Un estudio preliminar mostró que las mismas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas en este experimento en ausencia de la radiación UV sólo degradó un 2% y un 3,1% en 5 horas de reacción para el PAR y la CIP, respectivamente ([Anexo C](#), Tabla C2-C3). Estos resultados obtenidos muestran que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ausencia de la radiación UV no degrada las moléculas en estudio durante el tiempo de reacción (300 minutos) para las concentraciones escogidas, por lo que la combinación con la radiación UV resultan en una mejoría en la eficiencia del proceso. Bobu y colaboradores ([Bobu et al., 2015](#)) reportaron un aumento en la degradación y mineralización de la CIP y de la enrofloxacin al adicionar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ellos reportaron una concentración óptima a partir de la cual la degradación y la mineralización de estas dos moléculas comienzan a disminuir.

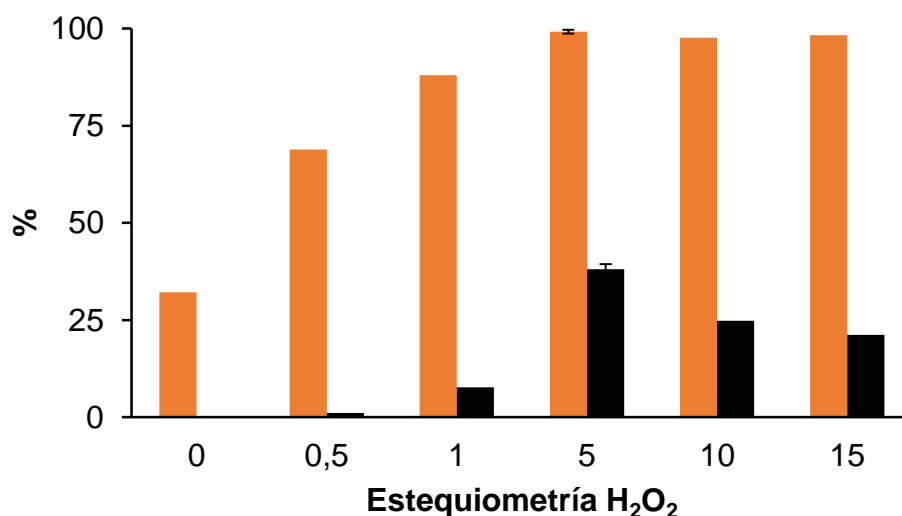


Figura 34. Influencia de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación y mineralización de la CIP en el proceso de fotólisis. c<sub>0</sub>(CIP)= 100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°; porta-lámpara de cuarzo; pH=3

### 3.2.3.3 Intensificación de la degradación fotolítica con el reactivo Fenton

Las tablas 27 y 28 muestran los resultados de la mineralización por foto-Fenton para el PAR y la CIP, respectivamente. Las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e iones Fe<sup>2+</sup> se variaron siguiendo un diseño experimental 2<sup>2</sup> en el caso del PAR y un 3<sup>2</sup> para la CIP. Para ambas moléculas se logró más del 99% de degradación en solamente cinco minutos para las

condiciones estudiadas. Estos valores fueron superiores a los resultados alcanzados en la degradación de la fotólisis sola, 0,9 y 32%, para el PAR y la CIP, respectivamente, a una hora de reacción.

Tabla 27. Mineralización del PAR por foto-Fenton.  $c_0(\text{PAR})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ; portálámpara de borosilicato;  $\text{pH}=2,6$

Variables		tiempo, min		
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ $\text{mmol L}^{-1}$	$c(\text{Fe}^{2+})$ $\text{mmol L}^{-1}$	5	10	60
13,9	0,3	7,0	20,9	64,3
13,9	0,9	6,3	29,3	72,9
41,7	0,3	12,3	28,0	65,7
41,7	0,9	21,1	nd	76,1

De igual manera el proceso foto-Fenton superó los valores de la mineralización para la combinación de la radiación UV con la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (superior a un 70% para ambas moléculas) después de una hora de reacción. Cuando se compara este proceso con la oxidación Fenton (figura 10) se puede apreciar que la degradación ocurre a una gran velocidad. Por el contrario, la mineralización del proceso foto-Fenton muestra una gran diferencia respecto a la obtenida por el proceso Fenton.

Como resultado del análisis de regresión múltiple del diseño experimental  $2^2$  se obtuvo un modelo matemático que describe la variación de la mineralización del PAR en función de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e iones  $\text{Fe}^{2+}$  para una hora de reacción (ecuación 26, análisis de regresión y análisis de varianza en [Anexo E](#), Tablas E19-E20).

$$\text{Min PAR (\%)} = 59,75 + 0,018c(\text{H}_2\text{O}_2) + 12,83c(\text{Fe}^{2+}) + 0,108c(\text{H}_2\text{O}_2) * c(\text{Fe}^{2+}) \quad (\text{Ec.26})$$

La figura 35 muestra la superficie de respuesta y las curvas de isolíneas correspondientes a este modelo. A partir del mismo se estima una degradación de un 76,1% en una hora de reacción para unas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e iones  $\text{Fe}^{2+}$  de 41,0



y 0,9 mmol L<sup>-1</sup> respectivamente, siendo la concentración de iones Fe<sup>2+</sup> la variable que más incide en el proceso. Estos valores se corresponden prácticamente con los puntos extremos superiores del diseño. La mineralización muestra una tendencia en aumento al incrementar las concentraciones de oxidante y de iones Fe<sup>2+</sup>.

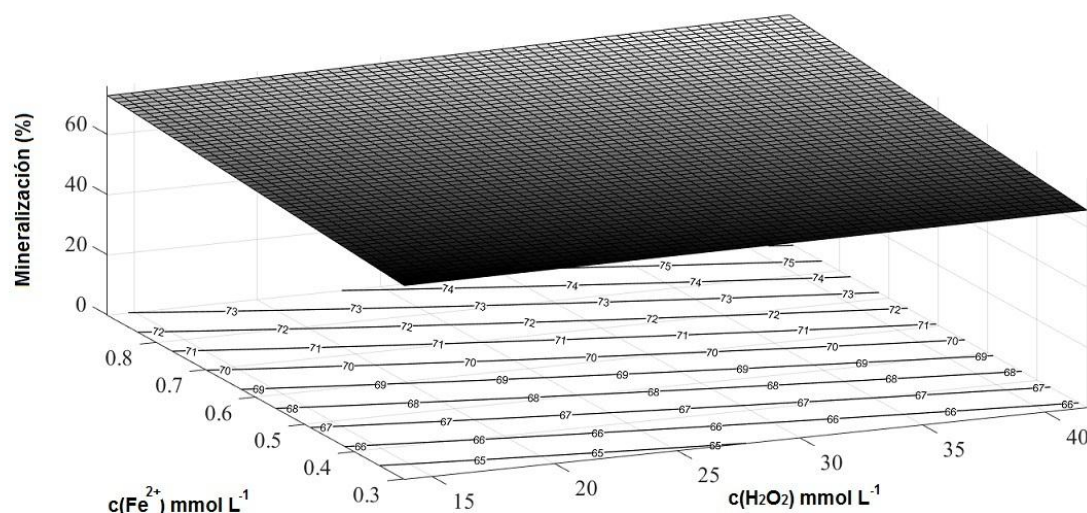


Figura 35. Superficie de respuesta y mapa de isóneas de la mineralización del PAR en el proceso foto-Fenton.  $c_0(\text{PAR})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ; porta-lámpara de borosilicato;  $\text{pH}=2,6$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ : 13,9-41,7 mmol L<sup>-1</sup>;  $c(\text{Fe}^{2+})$ : 0,3-0,9 mmol L<sup>-1</sup>

Jordá y colaboradores ([Jordá et al., 2011](#)) encontraron que un aumento en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provocó un aumento en la mineralización del PAR utilizando concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 4,4 y 35,3 mmol L<sup>-1</sup> para una misma concentración de iones Fe<sup>2+</sup> de 0,35 mmol L<sup>-1</sup>. Ellos encontraron una dependencia lineal entre el aumento de la mineralización y el aumento en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el sistema, donde se alcanza un 60% de mineralización para la concentración de oxidante de 17,6 mmol L<sup>-1</sup>. Concentraciones superiores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hasta 35,3 mmol L<sup>-1</sup> indicaron una pérdida en la eficiencia de la mineralización. Alalm y colaboradores ([Alalm et al., 2015](#)) encontraron una degradación total del PAR de la disolución en 90 minutos de reacción para una concentración óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 44,1 mmol L<sup>-1</sup> y de iones Fe<sup>2+</sup> de 0,9 mmol L<sup>-1</sup>.

En la tabla 28 se muestran los resultados obtenidos para la mineralización de la CIP.

Tabla 28. Mineralización de la CIP por foto-Fenton.  $c_0(\text{CIP})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ; portálámpara de cuarzo;  $\text{pH}=3$

Variables		tiempo, min			
$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ $\text{mmol L}^{-1}$	$c(\text{Fe}^{2+})$ $\text{mmol L}^{-1}$	5	10	60	180
70,9	7,1	28,6	33,1	60,5	77,5
70,9	11,8	24,7	35,8	53,8	71,2
70,9	35,46	37,9	39,0	49,9	52,8
141,9	14,2	36,7	46,3	77,3	82,0
141,9	23,6	$20,4 \pm 2,2$	$40,2 \pm 1,7$	$70,1 \pm 2,4$	$81,8 \pm 2,2$
141,9	70,9	40,1	46,6	66,5	74,2
212,8	21,3	40,0	44,5	62,6	65,2
212,8	35,5	23,6	39,0	47,3	59,6
212,8	106,4	19,3	27,7	43,9	50,9

En el caso de la CIP, como resultado del análisis de regresión múltiple y correlación del diseño experimental  $3^2$  ([Anexo E](#), Tablas E21-E22) y eliminando las variables no significativas, se obtuvo un modelo matemático final (ecuación 27) que describe la variación de la mineralización de CIP en función de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e iones  $\text{Fe}^{2+}$  a los 180 minutos de reacción.

$$\text{Min CIP (\%)} = 22,17 + 0,917c(\text{H}_2\text{O}_2) - 0,199c(\text{Fe}^{2+}) - 0,00326c(\text{H}_2\text{O}_2)^2 \quad (\text{Ec.27})$$

El modelo describe de manera adecuada el experimento para un nivel de significación inferior a 0,01 con un coeficiente de regresión del 81%. Para este modelo el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) fue de un 81%. Se puede apreciar que la concentración del oxidante incide más que la del catalizador

La figura 36 muestra la superficie de respuesta y el mapa de isólinas correspondientes al modelo mostrado anteriormente.

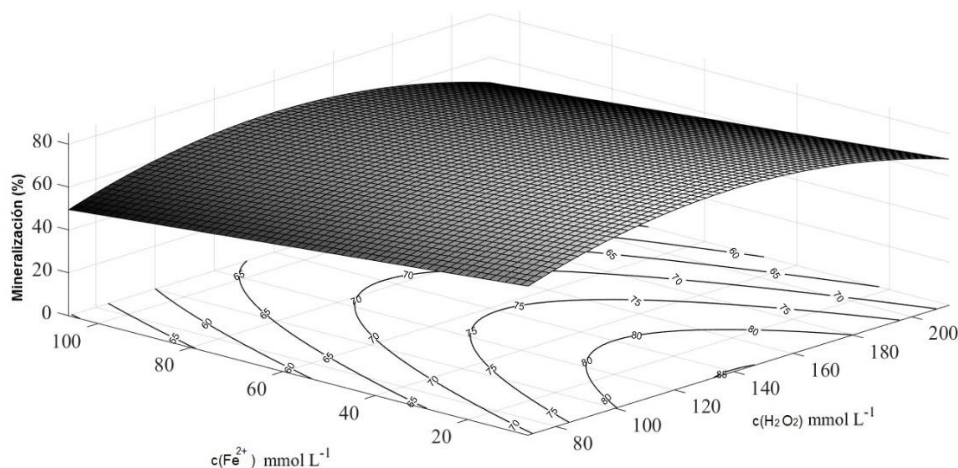


Figura 36. Superficie de respuesta y mapa de isolíneas de la mineralización de la CIP en el proceso foto-Fenton.  $c_0(\text{CIP}) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ : 70,9-212,8  $\text{mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+})$ : 7,1-106,4  $\text{mmol L}^{-1}$

Se puede apreciar que los mayores valores de mineralización se observan para el rango de  $c(\text{H}_2\text{O}_2)$  entre 80 y 180  $\text{mmol L}^{-1}$  con un máximo de 77% para las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 141,9  $\text{mmol L}^{-1}$  y de iones  $\text{Fe}^{2+}$  de 14,2 con una relación  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  de 10. A partir del modelo estadístico se determinaron y verificaron las condiciones experimentales óptimas para el proceso de foto-Fenton para una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 138,1  $\text{mmol L}^{-1}$  y una concentración de iones  $\text{Fe}^{2+}$  de 7,1  $\text{mmol L}^{-1}$ , que representa una relación de  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  de 19,7 con una mineralización óptima de 90,12%. Bobu y colaboradores ([Bobu et al., 2015](#)) reportaron un 100% de degradación para la CIP y un 77,6% de mineralización para una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 10  $\text{mmol L}^{-1}$  y 0,50  $\text{mmol L}^{-1}$  de iones ( $\text{Fe}^{2+}$ ). La oxidación foto-Fenton resultó ser el mejor proceso para la degradación y mineralización de ambas moléculas. Finalmente, la eficiencia de los PAOs inducidos por UV puede compararse con otros procesos de oxidación como la oxidación húmeda catalítica sobre carbón activado y el ultrasonido de alta frecuencia ([Quesada et al., 2009a](#); [Julcour et al., 2012](#)). Ninguna de estos procesos superó el 60% de mineralización después de 2 horas de reacción.

### 3.2.3.4 Conclusiones parciales

El empleo de la radiación UV resultó ser un proceso eficiente en la degradación de la CIP y no en la degradación del PAR, teniendo en cuenta que para este último fármaco se utilizó un portalámparas de borosilicato. La combinación de la radiación UV con el

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostró una mejor eficiencia en la degradación de la CIP (99%) que en la degradación del PAR (8,2%) para las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 70,9 y 41,7 mmol L<sup>-1</sup> respectivamente. Sin embargo, la combinación de la radiación UV con el reactivo Fenton garantiza una degradación eficiente para ambas moléculas en solución acuosa, alcanzando un 99 % de degradación en cinco minutos y elevados niveles de mineralización (>70% para ambas moléculas) para los tiempos de reacción estudiados. Para las condiciones estudiadas en una hora de reacción la mineralización del PAR (76,1%) se obtiene según el modelo para una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de iones Fe<sup>2+</sup> de 41,7 y 0,9 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, para una hora de reacción. La mineralización óptima para la CIP (90,1%) se obtiene según el modelo para una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de iones Fe<sup>2+</sup> de 138 y 7,1 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, a los 180 minutos de reacción.

Ver versión en inglés de parte de este acápite en el [Anexo F. \(Degradation of paracetamol in aqueous solution: comparison of different UV induced advanced oxidation processes\)](#)

### 3.3 Comparación de los procesos avanzados de oxidación en estudio

En esta sección se realizó un estudio de factibilidad técnica donde se compararon los resultados obtenidos para cada proceso. Para ello se establecieron cuatro criterios. El primer criterio fue la eficiencia química, evaluada a través de la constante cinética de reacción de pseudo-primer orden (ecuación 28). Esta constante se calculó para la velocidad de degradación del COT y no de la molécula.

$$\frac{c(COT)}{c(COT)_o} = e^{-kt} \quad (\text{Ec.28})$$

donde  $c(COT)$  y  $c(COT)_o$  son las concentraciones iniciales y finales de carbono orgánico total,  $k$  es la constante cinética y  $t$  el tiempo de reacción. Se utilizaron otros dos criterios como indicadores de la eficiencia energética, la  $EE/O_D$  (ecuación 7) y el de la  $EE/O_M$  (ecuación 8). La determinación de de la  $EE/O_M$  tiene en cuenta la eficiencia en la mineralización puesto que constituye un parámetro más práctico que permite evaluar, no solamente la degradación del contaminante, sino también la de todos los compuestos orgánicos, que incluyen los subproductos de la degradación, presentes en la solución. Para calcular estos parámetros se consideró el consumo eléctrico total de los procesos, es decir, además del consumo de las fuentes de energía principales (lámparas,

irradiador, ozonizador, generador de US), se trabajó con el consumo eléctrico del resto de los equipos utilizados como agitadores, bombas peristálticas entre otros, sin los cuales, no hubiese sido posible realizar los experimentos. El cuarto criterio de comparación utilizado fue el factor de sinergia (ecuación 29) definido por Papoutsakis y colaboradores ([Papoutsakis et al., 2015](#)). En su estudio, los autores tuvieron en cuenta la cinética de degradación del contaminante, mientras que en esta investigación se tuvo en cuenta la cinética de eliminación del COT debido a la alta velocidad de degradación de ambas moléculas en 15 minutos de reacción para todos los procesos estudiados. Se puede considerar que este criterio evalúa la eficiencia de la integración de procesos.

$$FS = \frac{k_{combinación}}{\sum_i k_{proceso\ solo\ i}} \quad (Ec.29)$$

donde FS es el factor de sinergia y k es la constante cinética de eliminación del COT del proceso solo o combinado. De esta forma los valores de FS iguales o menores que la unidad sugieren la ausencia de sinergia y los valores de FS mayores que la unidad la presencia de una sinergia positiva.

En la tabla 29 se muestran los valores calculados para cada criterio para la CIP ya que fue para esta molécula que se estudiaron todos los procesos y existen la mayor cantidad de datos disponibles para este tipo de comparación. Los resultados para el PAR muestran resultados similares ([Anexo C](#), Tabla C20). Los resultados mostrados en la tabla 29 están referidos para 15 minutos de reacción. Al observar las constantes cinéticas, podemos apreciar como en todos los casos la combinación de los procesos con oxidantes, catalizadores o ambos, aumentaron las velocidades de mineralización del contaminante, excepto para el proceso US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En el caso de la propuesta del proceso secuencial con el empleo de la zeolita Fe/MFI a pH 3 se observa que la constante cinética supera 4,4 y 1,7 veces la constante cinética de la ozonización a pH 3 y a pH 11 respectivamente. Según este parámetro los procesos más eficientes resultaron ser la combinación los procesos radio-Fenton y foto-Fenton ambos con una  $k = 1,1 \times 10^{-03} \text{ s}^{-1}$  y  $6,9 \times 10^{-04} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. El proceso menos eficiente fue el proceso de fotólisis a pH 3 con una  $k = 9,73 \times 10^{-06} \text{ s}^{-1}$ .

Tabla 29. Comparación de los diferentes PAOs aplicados al estudio de la CIP, t=15 min

Proceso	pH	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (mmol L <sup>-1</sup> )	c(Fe <sup>2+</sup> ) (mmol L <sup>-1</sup> )	k <sub>COT</sub> (s <sup>-1</sup> )	EE/O <sub>D</sub> (kWh L <sup>-1</sup> )	EE/O <sub>M</sub> (kWh L <sup>-1</sup> )	FS
Fenton	3	70,9	1,1	4,3 x10 <sup>-05</sup>	0,09	13,45	1
O <sub>3</sub>	11	-	-	3,8 x10 <sup>-04</sup>	0,13	2,34	1
O <sub>3</sub>	3	-	-	1,5 x10 <sup>-04</sup>	0,19	5,89	1
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	7,1	-	2,9 x10 <sup>-04</sup>	0,18	3,00	1,95
O <sub>3</sub> /FeSO <sub>4</sub>	3		0,7	6,0 x10 <sup>-04</sup>	0,17	1,48	3,99
O <sub>3</sub> /FeMFI	3		0,6	5,6 x10 <sup>-04</sup>	0,18	1,57	3,75
O <sub>3</sub> -5 min/FeMFI (1 g L <sup>-1</sup> )	3	-	0,6	6,6 x10 <sup>-04</sup>	0,11	1,33	4,44
Radiólisis	3	-	-	4,7 x10 <sup>-04</sup>	0,28	0,54	1
γ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	14,2	-	6,7 x10 <sup>-04</sup>	0,10	0,38	1,42
γ/Fenton	3	14,2	1,4	1,1 x10 <sup>-03</sup>	0,05	0,23	2,35
US	3	-	-	1,1 x10 <sup>-04</sup>	20,35	20,71	1
US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	14,2	-	5,8 x10 <sup>-05</sup>	8,52	38,84	0,53
US/Fenton	3	14,2	2,36	1,4 x10 <sup>-04</sup>	0,36	16,38	1,26
UV	3	-	-	9,7 x10 <sup>-06</sup>	6,21	43,27	1
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	70,9	-	1,9 x10 <sup>-04</sup>	0,17	2,23	19,5
UV/Fenton	3	70,9	7,1	6,9 x10 <sup>-04</sup>	0,08	0,61	71,0

De manera similar, si observamos los valores de los indicadores EE/O<sub>D</sub> y EE/O<sub>M</sub>, podemos ver como estos disminuyen de forma general al añadir el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y/o el catalizador de hierro, o sea, la combinación de los procesos con el oxidante y/o el catalizador son más factibles desde el punto de vista energético. Sin embargo, en el caso del ultrasonido el consumo energético asociado a la mineralización aumenta para el US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respecto al US en un 18%, pero para la degradación disminuye en un 12%, lo cual refleja que la combinación es eficiente para eliminar la molécula de CIP pero no los subproductos de oxidación. Este resultado está en correspondencia cuando se comparan las k<sub>COT</sub> de ambos procesos. En el caso de la combinación US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la k<sub>COT</sub> obtenida es un orden

menor que para el US. Los procesos más eficientes desde el punto de vista energético, según el EE/O<sub>D</sub> resultaron ser el radio-Fenton y el foto-Fenton, con 0,05 y 0,08 kWh L<sup>-1</sup>, respectivamente. Si se tiene en cuenta la mineralización de la molécula los procesos más eficientes fueron el radio-Fenton y la combinación de la radiación gamma con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con 0,22 y 0,38 kWh L<sup>-1</sup>, respectivamente. De forma general el US y su combinación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el reactivo Fenton fueron de todos los procesos estudiados los menos eficientes para ambos criterios. Esto puede deberse a la poca eficiencia en la generación de la onda ultrasónica y la cavitación acústica ([Mahamuni y Adewuyi, 2010](#)), lo cual ha limitado la aplicación de este proceso en las instalaciones de tratamientos de aguas, a no ser en la esterilización de los lodos activados utilizados en los tratamientos biológicos ([Tiehm et al., 2001](#); [Feng et al., 2009](#)).

Atendiendo al cuarto criterio, el FS, mostró valores superiores a 1 para todas las combinaciones empleadas excepto para el US/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con un valor de 0,53. Los procesos que mayores FS mostraron fueron los relacionados con la radiación UV siendo 19,5 y 71 para los procesos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y foto-Fenton respectivamente. Es importante destacar el corto tiempo para los cuales fueron obtenidos estos valores, lo cual es muy alentador para su aplicación para tiempos de reacción pequeños, lo cual, a su vez, disminuye el consumo energético. Teniendo en cuenta todos los criterios evaluados, los procesos más eficientes fueron el radio-Fenton y el foto-Fenton. Ante una aplicación a mayor escala, los procesos relacionados con la radiación gamma, respecto a la fotólisis, tienen el inconveniente de los altos costos iniciales de inversión, además de que conllevan altas medidas de seguridad por el riesgo de su uso, con la observación de un conjunto de regulaciones que no son necesarias para los procesos que involucran la radiación UV. Es por ello que la radiación gamma ha encontrado su uso en lugares donde existan plantas de irradiación. El tratamiento de residuales se puede realizar concentrando los contaminantes en soportes adsorbentes, como los carbones activados o por precipitación, e irradiarlos en la planta en períodos donde la instalación no esté comprometida con otros clientes ni comprometa el objetivo fundamental de funcionamiento por posible contaminación cruzada. Este procedimiento se realizaría, sobre todo, para contaminantes altamente tóxicos y persistentes y para los cuales la radiación gamma haya mostrado buenos resultados. No obstante, una de las tendencias actuales en el tratamiento de aguas con radiación ionizante es la utilización de aceleradores de electrones, los cuales presentan ventajas sobre los irradiadores gamma

desde el punto de vista de la operación y la seguridad. Esto ha hecho que países desarrollados como China, Australia, Austria, Estados Unidos, Japón, Noruega, entre otros, en la actualidad utilicen los aceleradores de electrones para el tratamiento de aguas residuales industriales ([Jawerth, 2015](#)).

Sin embargo, el proceso foto-Fenton puede ser aplicado de manera segura utilizando como fuente de radiación UV la radiación solar, una fuente renovable de energía que reduciría aún más el consumo energético. Teniendo en cuenta estos criterios se seleccionó el proceso foto-Fenton como el más prospectivo para continuar el estudio, por lo que se realizó una evaluación del mismo a escala de banco.

### 3.3.1 Conclusiones parciales

La comparación de los PAOs en estudio y su combinación con oxidantes, catalizadores o ambos demostró un aumento en las velocidades de mineralización de los contaminantes para todos los procesos combinados, excepto para el proceso US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Desde el punto de vista energético respecto a la degradación y mineralización los mejores resultados se obtuvieron en el siguiente orden: el proceso de radio-Fenton, foto-Fenton y la ozonización catalítica heterogénea. Respecto al factor de sinergia el mejor resultado se obtuvo para el proceso foto-Fenton con un FS igual a 71. La ozonización catalítica heterogénea mostró un FS superior a los procesos radio-Fenton y sono-Fenton. Los procesos radio-Fenton y foto-Fenton fueron los más eficientes desde el punto de vista químico, energético y de integración de procesos.

## 3.4 Estudio de factibilidad

### 3.4.1 Estudio del proceso foto-Fenton a escala de banco con radiación solar

Teniendo en cuenta los resultados positivos obtenidos para el proceso foto-Fenton a escala de laboratorio se realizaron un grupo de experimentos diferentes a escala de banco con la radiación solar en dos matrices diferentes, uno en agua técnica y otro en agua residual real. El agua residual (afluente A) se tomó a la entrada de la planta de tratamiento de aguas residuales “María del Carmen” en La Habana, Cuba.

Un primer experimento consistió en aplicar el proceso a una disolución de agua técnica dopada con ambas moléculas en una concentración de 100 mg L<sup>-1</sup> de cada una. Si se



tiene en cuenta que para las condiciones estudiadas para el PAR la mineralización óptima se corresponde con la mayor concentración de oxidante, 41,7 mmol L<sup>-1</sup>, una concentración superior podría ofrecer mejores resultados. En aras de utilizar la menor cantidad de reactivo, se emplearon las menores concentraciones del reactivo Fenton utilizadas en el diseño experimental realizado a escala de laboratorio para la CIP ( $c(\text{H}_2\text{O}_2)=70,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+})= 7,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Para este estudio se estableció un tiempo mayor de reacción teniendo en cuenta el posible efecto de la matriz en estudio. La intensidad media de la radiación solar ultravioleta de los rangos UVB y UVA osciló entre 1,9-2,2 W m<sup>-2</sup> y 41,0-43,2 W m<sup>-2</sup>, respectivamente, con un comportamiento estable en los tres días de trabajo ([Anexo D](#), Figura D7). La figura 37 muestra los resultados obtenidos para los experimentos con agua técnica ([Anexo C](#), Tabla C21).

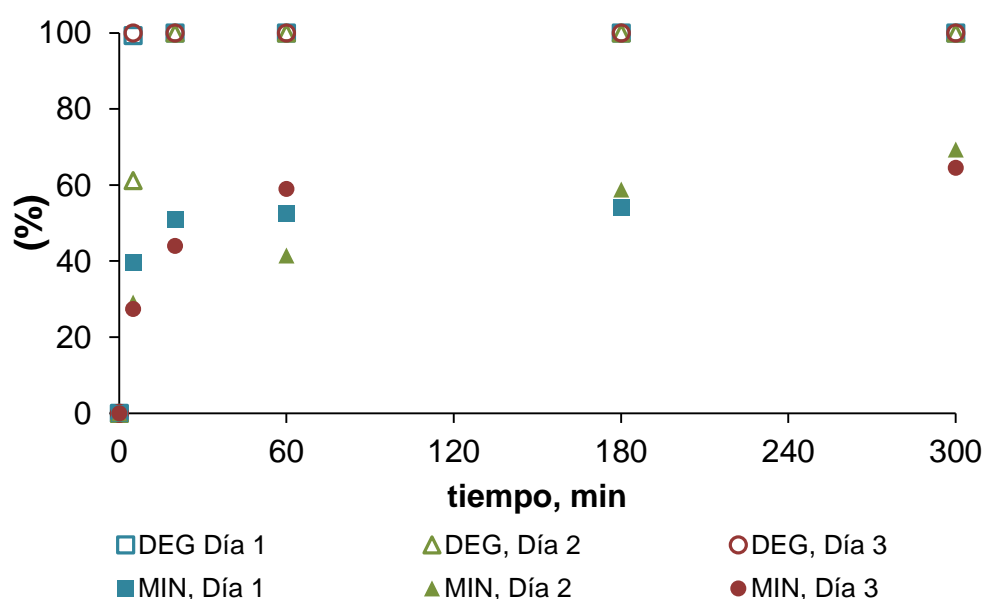


Figura 37. Degradación (símbolos vacíos) de la CIP y mineralización de la muestra (símbolos rellenos) en agua técnica por foto-Fenton a escala de banco con radiación solar.  $c_0(\text{PAR})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2)=70,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+})= 7,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Aunque en la figura solamente se representa la degradación de la CIP, hay que señalar que los valores de degradación del PAR tuvieron un comportamiento similar. Se observa que para dos de los tres experimentos a los 5 minutos de reacción se alcanzó casi el 100% de degradación de la CIP, mientras que la mineralización de la solución a las 5

horas osciló entre 64,3 y 69,6%. Alcanzar estos valores de mineralización tomó mucho más tiempo que para las soluciones modelo, lo cual es de esperar por la presencia de otros componentes en el agua técnica que reaccionan con los radicales HO<sup>•</sup>. Jordá y colaboradores ([Jordá et al., 2011](#)) reportaron un rendimiento similar en una escala de planta piloto (50 L) para una solución de PAR de concentración inicial de 157,5 mg L<sup>-1</sup> preparada con agua destilada. El PAR se degradó en 15 minutos de tratamiento con 0,35 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> y 5,8 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reduciendo el COT en más de un 20% respecto al COT inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>. El valor reportado para la intensidad media de la radiación solar UV fue de 34 W m<sup>-2</sup>. Otros estudios a escala de planta piloto han demostrado la eficiencia de este proceso en la mineralización de compuestos farmacéuticos en aguas y aguas residuales ([Malato et al., 2002](#); [Foteinis et al., 2018](#)).

Posteriormente, se evaluó la degradación de la disolución de ambas moléculas utilizando el agua residual real dopada con una mezcla de CIP y PAR en una concentración de 100 mg L<sup>-1</sup> de cada una. El agua residual real se caracterizó previamente según lo establecido en la [NC 27:2012](#) y todos los parámetros se determinaron según los métodos normalizados para el análisis de aguas y aguas residuales (APHA 2005). En estos experimentos se empleó una concentración superior del reactivo Fenton a la utilizada en el agua técnica. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se recalculó teniendo en cuenta el valor de la DQO del agua residual. Los resultados del análisis del agua residual se reportan en la tabla 30.

La intensidad media de la radiación solar ultravioleta de los rangos UVB y UVA osciló entre 2,5-2,6 W m<sup>-2</sup> y 37,3-50,4 W m<sup>-2</sup>, respectivamente, siendo significativas las diferencias entre las intensidades de la radiación UVA en los dos días de trabajo. La intensidad de la radiación UV para los experimentos de foto-Fenton con agua residual real se muestran en el [Anexo D](#), Figura D8.

Como se puede observar en la figura 38 ([Anexo C](#), Tabla C22), a los 5 minutos se obtiene un 100% de degradación de la CIP. Al igual que en el experimento con agua técnica la degradación del PAR tuvo un comportamiento similar. La mineralización de la muestra osciló entre un 62 y 64%, a las 5 horas de tratamiento. Al aumentar la concentración del reactivo Fenton, respecto a la utilizada en los experimentos con agua técnica, teniendo en cuenta la DQO del agua residual real la mineralización alcanzó valores cercanos a los valores obtenidos para el agua técnica.

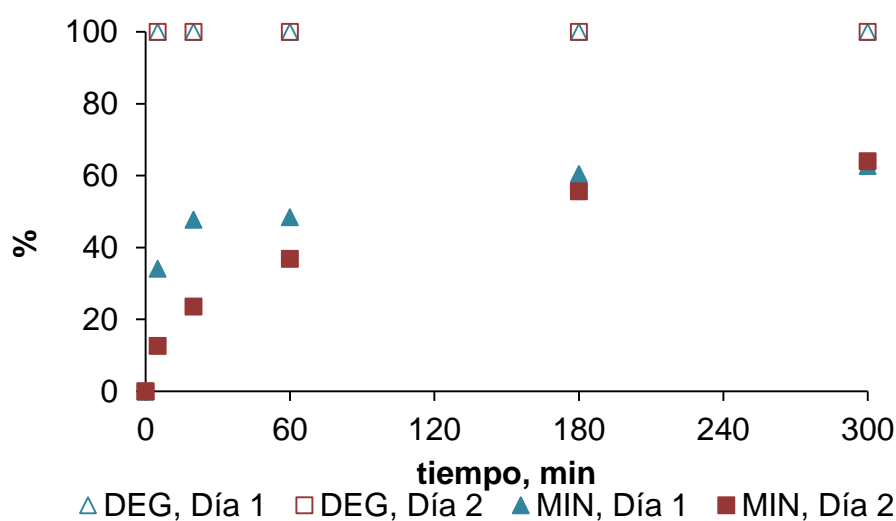


Figura 38. Degradación de la CIP (símbolos vacíos) y mineralización de la muestra (símbolos rellenos) en agua residual real por foto-Fenton a escala de banco con radiación solar.  $c_o(\text{PAR})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_o(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2)=70,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+})= 7,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Es importante destacar que con vistas a una posible aplicación industrial de este proceso en combinación con otros procesos convencionales para el tratamiento de aguas, el foto-Fenton es conveniente ya que se eliminan totalmente el PAR y la CIP antes del tratamiento biológico. No se puede olvidar que la CIP es un antibiótico que, además de ser peligroso para los microorganismos que se emplean en los sistemas para el tratamiento biológico de las aguas, también puede provocar la aparición de mecanismos de resistencia, como se ha mostrado en otros estudios de agua de río ([Graham et al., 2011](#)).

Igualmente es importante destacar que el proceso de foto-Fenton garantiza valores satisfactorios de eficiencia en la disminución de la  $\text{DBO}_5$ , 68,2% y la DQO, 42,8%. La tabla 30 muestra que con el uso del proceso foto-Fenton, todos los parámetros cumplen con lo establecido en la norma para el vertimiento a ríos y embalses de clasificación B, como cuerpo receptor, con excepción de la DQO que presenta un valor de  $116 \text{ mg L}^{-1}$ .

Tabla 30. Análisis del agua residual real antes y después del tratamiento por foto-Fenton

Parámetros	Agua residual	Agua tratada	NC 27:2012	Eficiencia (%)
Temperatura (°C)	26	26	<40	-
pH	6,7	7 ± 0,5	6 - 9	-
DBO <sub>5</sub> (mg de O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	66 ± 1	21 ± 1	<40	68,2
DQO (mg de O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	203 ± 43	116 ± 2	<90	42,8
Sólidos sedimentables (mL L <sup>-1</sup> )	2,5 ± 0,1	0	<2	100,0
Hierro (mg L <sup>-1</sup> )	1,0 ± 0,1	0,5 ± 0,04**	-	46,0
Materia Flotante	presente	ausente	ausente	-
Conductividad (μS cm <sup>-1</sup> )	1213	58	<2000	95,2
COT (mg de C L <sup>-1</sup> )*	183,1*	65,9	-	64,0

\* El valor de COT está reportado para el agua residual dopada con CIP y PAR

\*\*Después de la neutralización y la precipitación con lechada de cal

### 3.4.2 Estudio de la eliminación del hierro residual en el proceso foto-Fenton

Uno de los inconvenientes del uso de los procesos Fenton y foto-Fenton es la presencia de hierro y la acidez del sistema al finalizar el tratamiento. Sin embargo, la efectividad demostrada en este trabajo del proceso foto-Fenton en la degradación de estas moléculas sugiere el uso de este proceso, por lo que es necesario garantizar la eliminación del exceso de hierro. Para ello se estudió la precipitación del metal con Ca(OH)<sub>2</sub> al 10% (lechada de cal). La figura 39 ([Anexo C](#), Tabla C23) muestra los resultados y la eficiencia del proceso, los cuales se compararon con la norma cubana de vertimiento [NC: 27 2012](#).

A los 5 minutos de reacción precipitó el 99,9% del hierro presente en el sistema, lo que garantiza una concentración final de hierro de 0,54 mg L<sup>-1</sup>, inferior incluso al valor inicial de hierro en el agua residual (1 mg L<sup>-1</sup>, Tabla 30), lo que muestra que se eliminó todo el hierro introducido en el sistema, con la ventaja adicional de eliminar el 46% del hierro presente en el agua residual. Este resultado coincide con los valores que reportan otros investigadores ([Bracho et al., 2012](#)). El pH final de la muestra, después de precipitar el

hierro fue 7. En el [Anexo D](#), figura D9 se muestran las etapas del proceso de tratamiento de la matriz real y el resultado final.

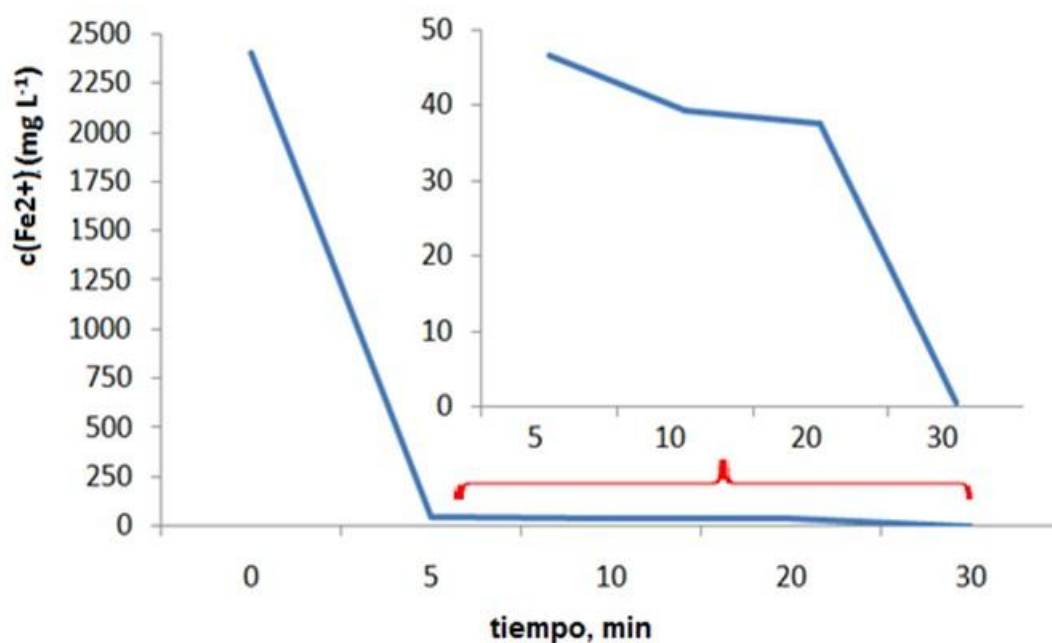


Figura 39. Comportamiento de la concentración de hierro en el tiempo durante la precipitación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a partir del agua residual tratada por foto-Fenton

### 3.4.3 Conclusiones parciales

Se demostró la factibilidad técnica del empleo de la radiación UV con el reactivo Fenton a escala de banco con agua técnica y agua residual. El proceso foto-Fenton con luz solar es un proceso también eficiente con la ventaja de que requiere un menor consumo de energía. A los 5 minutos de reacción se obtiene un 100% de degradación de ambas moléculas. La mineralización total de la solución osciló entre 64,3 y 69,6% y un 62 y 64% para el agua técnica y el agua residual real, respectivamente, a las 5 horas de tratamiento.

### Conclusiones

1. La ozonización es un proceso eficiente para la degradación de la CIP en las condiciones experimentales estudiadas. Se obtiene baja mineralización debido a la formación de subproductos refractarios. Se propone un nuevo proceso secuencial para mejorar la eficiencia de la mineralización con el empleo de la zeolita Fe/MFI a pH 3, aumentando la mineralización a un 50% después de 40 minutos. Un proceso secuencial de dos pasos, compuesto por una ozonización instantánea seguida de una ozonización catalítica, podría ser un PAO esperanzador para la eliminación de moléculas complejas no biodegradables de gran tamaño y de masa molecular elevada.
2. El proceso de ultrasonido depende de la potencia y la frecuencia. El pH y las concentraciones iniciales de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  influyeron en la sonodegradación del PAR y la CIP. La degradación de los contaminantes aumenta al aumentar la potencia ultrasónica. La intensificación de la degradación del PAR y la CIP es posible mediante la combinación del US con el reactivo Fenton. Los resultados obtenidos demuestran que el proceso sono-Fenton puede ser considerado como un PAO de interés para la descontaminación de aguas que contengan compuestos farmacéuticos.
3. La degradación de los fármacos en estudio en disolución acuosa por radiación gamma es más eficiente para la CIP que para el PAR. El pH juega un papel importante en la degradación en todos los casos, viéndose favorecida para condiciones ácidas. Con el aumento de la dosis de irradiación aumenta la degradación del PAR y la CIP. La combinación de la radiación gamma con el reactivo Fenton garantiza la eliminación total de ambos fármacos y un alto grado de mineralización.
4. El empleo de la radiación UV resultó ser un proceso eficiente en la degradación de la CIP y no en la degradación del PAR. La combinación de la radiación UV con el reactivo Fenton garantiza una degradación eficiente para ambas moléculas en solución acuosa, alcanzando un 99% de degradación en cinco minutos y elevados niveles de mineralización (>70% para ambas moléculas) para los tiempos de reacción estudiados.
5. La comparación de los PAOs en estudio y su combinación con oxidantes, catalizadores o ambos demostró un aumento en las velocidades de mineralización de los contaminantes para todos los procesos combinados, excepto para el proceso US/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un comportamiento similar se obtuvo desde el punto de vista energético y de sinergia. Se demuestra la factibilidad técnica del empleo de la radiación UV con el reactivo Fenton a escala de banco con agua técnica y agua residual. El proceso foto-Fenton con luz solar

## **CONCLUSIONES**

---

es un proceso también eficiente con la ventaja de que requiere un menor consumo de energía.

### **Recomendaciones**

1. Estudiar los posibles productos de degradación obtenidos durante la degradación de los fármacos para cada proceso combinado, y los posibles mecanismos de reacción en cada caso.
2. Realizar un estudio de factibilidad técnico-económico detallado para evaluar el empleo combinado del proceso foto-Fenton con las tecnologías convencionales para la descontaminación o el tratamiento de aguas. Evaluar este procedimiento a escala industrial, preferiblemente en una planta de producción de fármacos.



### Referencias bibliográficas

Aboussaoud, W., Manero, M.-H., Pic, J.-S and Debellefontaine, H. (2014). "Combined ozonation using alumino-silica materials for the removal of 2, 4-dimethylphenol from water." *Ozone: Science and Engineering* 36(3): 221-228.

Adityosulindro, S., Barthe, L., González Labrada, K., Jáuregui Haza, U. J., Delmas, H. and Julcour, C. (2017). "Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste) water." *Ultrasonics sonochemistry* 39: 889-896.

Aguilar, C., Montalvo, C., Ceron, J. and Moctezuma, E. (2011). "Photocatalytic degradation of acetaminophen". *International Journal of Environmental Research* 5(4): 1071-1078.

Alalm, M.G., Tawfik, A., Ookawara, S., (2015). "Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(1):46-51.

An, T., Yang, H., Li, G., Song, W., Cooper, W. and Nie, X. (2010). "Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water". *Applied Catalysis B: Environmental* 94: 288-294.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." *Catalysis today* 53(1): 51-59.

Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R. and Vogna, D. (2003). "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system." *Water Research* 37(5): 993-1004.

Andreozzi, R., Campanella, L., Fraysse, B., Garric, J., Gonnella, A., Giudice, R. L., Marotta, R., Pinto, G. and Pollio, A. (2004). "Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals." *Water Science and Technology* 50(5): 23-28.

Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N. (2005). "Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin." *Journal of Hazardous Materials* 122: 243-250.

Andreozzi, R., Canterino, M., Giudice, R. L., Marotta, R., Pinto, G. and Pollio, A. (2006). "Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation." *Water Research* 40(3): 630-638.

APHA, AWWA, WEF. (2005). *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington DC, USA.

Arslan Alaton, I. and Gurses, F. (2004). "Photo-Fenton-like and photo-Fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165(1): 165-175.

Avisar, D., Lester, Y. and Mamane, H. (2010). "pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water." *Journal of Hazardous Materials* 175(1-3): 1068-1074.

Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. (2014). "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1): 557-572.

Badawy, M. I., Wahaab, R. A. and El-Kalliny, A. S. (2009). "Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 167(1): 567-574.

Bagal, M. V. and Gogate, P. R. (2014). "Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review." *Ultrasonics Sonochemistry* 21(1): 1-14.

Bagheri, H., Afkhami, A. and Noroozi, A. (2016). "Removal of pharmaceutical compounds from hospital wastewaters using nanomaterials: A review." *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research* 3(1): 1-18.

Bao, Q., Chen, L., Tian, J. and Wang, J. (2014). "Degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous solution by gamma irradiation." *Radiation Physics and Chemistry* 103: 198-202.

- Balcioğlu, I.A and Ötker, H.M. (2003). "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes." *Chemosphere* 50:85-95.
- Beckett, M. A. and Hua I. (2001). "Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry." *The Journal of Physical Chemistry A* 105(15): 3796-3802.
- Bedner, M. and MacCrehan, W. A. (2006). "Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1, 4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine." *Environmental Science and Technology* 40(2): 516-522.
- Bedoui, A., Elsaid, K., Bensalah, N. and Abdel-Wahab A. (2011). "Treatment of pharmaceutical-manufacturing wastewaters by UV irradiation/hydrogen peroxide process." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 14(2): 226-234.
- Beltrán, F. J., Rivas, J., Alvarez, P. and Montero-de-Espinosa, R. (2002). "Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon." *Ozone: Science and Engineering* 24(4): 227-237.
- Bertin, A., Inostroza, P. A. and Quiñones, R. A. (2011). "Estrogen pollution in a highly productive ecosystem off central-south Chile." *Marine Pollution Bulletin* 62(7): 1530-1537.
- Bigda, R. J. (1995). "Consider Fentons chemistry for wastewater treatment." *Chemical Engineering Progress* 91(12): 62-67.
- Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Zhang, F. and Schulte-Hostede, S. (2013). "Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions." *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 48(3): 251-262.
- Boczka, G. and Fernandes, A. (2017). "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review." *Chemical Engineering Journal* 320: 608-633.
- Bojanowska Czajka, A., Kciuk, G., Gumieła, M., Borowiecka, S., Nałęcz Jawecki, G., Koc, A., Garcia Reyes, J., Ozbay, D. S. and Trojanowicz, M. (2015). "Analytical, toxicological and kinetic investigation of decomposition of the drug diclofenac in waters and wastes

using gamma radiation." *Environmental Science and Pollution Research* 22(24): 20255-20270.

Bolton, J. and Cater, S. (2018). "Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction." In *Aquatic and Surface Photochemistry*: 467-490.

Bound, J. P. and Voulvoulis, N (2006). "Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: implications for risk assessment." *Water Research* 40(15): 2885-2892.

Bracho, M., Callejón, A., Hernández, A. C. and Morales, F. (2012). "Evaluación de la cinética de precipitación del hierro y manganeso disueltos en agua subterránea utilizando aire o hipoclorito de sodio como oxidante." Reporte técnico, DOI: 10.13140/2.1.4241.6000

Brotchie, A., Grieser, F., and Ashokkumar, M. (2009). "Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation." *Physical Review Letters* 102(8): 084302.

Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman W. P. and Ross, A. B. (1988). "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup> in aqueous solution." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17(2): 513-886.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gomez, M. and Ternes, T. (2004). "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant." *Water Research* 38(12): 2918-2926.

Cardoso, O., Porcher, J.M. and Sanchez, W. (2014). "Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment contamination: review of evidence and need for knowledge." *Chemosphere* 115: 20-30.

Cavalcante, R. Pereira da Rocha., S., Bogo, D., Barbosa, A. M. J., Osugi, M. E., M. Blanco, M., de Oliveira, S. C., Matos, M.A., Machulek, A. and Ferreira, V. S. (2013). "Application of Fenton, photo-Fenton, solar photo-Fenton, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to degradation of the antineoplastic agent mitoxantrone and toxicological evaluation." *Environmental Science and Pollution Research* 20(4): 2352-2361.

Comninellis, C., Kapalka, A. Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I. and Mantzavinos D. (2008). "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(6): 769-776.

Cortacans, J., Lehmann, A., González, I., Carmona, M. and Muñoz A. H. (2006). Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación. *Actas del III Congreso de Ingeniería Civil, Territorio y Medio Ambiente. Zaragoza, España: 1-13.*

Chakinala, A. G., Gogate, P. R., Burgess, A. E., Bremner, D. H. (2009). "Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing." *Chemical Engineering Journal* 152: 498-502.

Chang, E.E., Liu. T.Y., Huang, C.P., Liang, C.H. and Chiang, P.C. (2012). "Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O<sub>3</sub>/UV processes." *Separation and Purification Technology* 98: 123-129.

Chang, P.H., Jiang, W. T, Li, Z., Kuo, C. Y., Wu, Q., J. S. Jean.and Lv, G. (2016). "Interaction of ciprofloxacin and probe compounds with palygorskite PFI-1." *Journal of Hazardous Materials* 303: 55-63.

Chávez, A. M., Rey, A., Beltrán, F. J. and Álvarez, P. M. (2016). "Solar photo-ozonation: A novel treatment method for the degradation of water pollutants." *Journal of Hazardous Materials* 317: 36-43.

Chen, X., Richard, J., Liu, Y., Dopp, E., Tuerk, J. and Bester, K. (2012). "Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment." *Water Research* 46(7): 2247-2256.

Choi, D., Lee, O.M., Yu, S. and Jeong, S.W. (2010). "Gamma radiolysis of alachlor aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide." *Journal of Hazardous Materials* 184(1): 308-312.

Chu, L. and Wang, J. (2016). "Degradation of 3-chloro-4-hydroxybenzoic acid in biological treated effluent by gamma irradiation." *Radiation Physics and Chemistry* 119: 194-199.

- da Fonseca, F. V., Yokoyama, L. and Teixeira, L. A. C. (2006). "Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV." *Química Nova* 29(1): 11-14.
- Darsinou, B., Frontistis, Z., Antonopoulou, Konstantinou, M. I., and Mantzavinos, D. (2015). "Sono-activated persulfate oxidation of bisphenol A: kinetics, pathways and the controversial role of temperature." *Chemical Engineering Journal* 280: 623-633.
- De Bel, E., Dewulf, J., De Witte, B., Van Langenhove, H. and Janssen, C. (2009). "Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products." *Chemosphere* 77(2): 291-295.
- De Bel, E., Janssen, C., De Smet, S., Van Langenhove, H. and Dewulf, J. (2011). "Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters." *Ultrasonics Sonochemistry* 18(1): 184-189.
- De Laat, J. and Gallard, H. (1999). "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling." *Environmental Science and Technology* 33(16): 2726-2732.
- de Luna, M. D. G., Briones, R. M., Su, C.C. and Lu, M.C. (2013). "Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor." *Chemosphere* 90(4): 1444-1448.
- De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., De Ruyck, M. and Van Langenhove, H. (2007). "Critical points in the analysis of ciprofloxacin by high-performance liquid chromatography." *Journal of Chromatography A* 1140(1): 126-130.
- De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van De Vyvere, V., De Wispelaere, P. and Van Langenhove, H. (2008). "Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways." *Environmental Science & Technology* 42(13): 4889-4895.
- De Witte, B., Van Langenhove, H., Hemelsoet, K., Demeestere, P., De Wispelaere, V., Van Speybroeck and J. Dewulf (2009). "Levofloxacin ozonation in water: rate determining process parameters and reaction pathway elucidation." *Chemosphere* 76(5): 683-689.

De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere K. and Van Langenhove, H. (2009a). "Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water." *Journal of Hazardous Materials* 161(2): 701-708.

De Witte, B., Van Langenhove, H., Demeestere, K., Saerens, K., De Wispelaere P. and Dewulf, J. (2010). "Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: effect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *Chemosphere* 78(9): 1142-1147.

Domènech, X., Jardim W. F. and Litter, M. I. (2001). "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes." *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)*: 3- 26.

Drakopoulou, S., Terzakis, S., Fountoulakis, M., Mantzavinos, D., Manios, T. (2009). "Ultrasound-induced inactivation of gram-negative and gram-positive bacteria in secondary treated municipal wastewater." *Ultrasonics Sonochemistry* 16: 629-634.

Duesterberg, C. K., Mylon, S. E. and Waite, T. D. (2008). "pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent." *Environmental Science & Technology* 42(22): 8522-8527.

Einaga, H. and Futamura, S. (2005). "Oxidation behavior of cyclohexane on alumina-supported manganese oxides with ozone." *Applied Catalysis B: Environmental* 60(1): 49-55.

Elmolla, E. and Chaudhuri, M. (2009). "Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution." *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3): 666-672.

Escher, B. I., Baumgartner, R., Koller, M., Treyer, K., Lienert, J. and McArdell, C. S. (2011). "Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater." *Water Research* 45(1): 75-92.

Fatta Kassinos, D., Vasquez, M. and Kümmerer, K. (2011). "Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency." *Chemosphere* 85: 693-709.

Feng, X., Deng, J., Lei, H., Bai, T., Fan, Q. and Li, Z. (2009). "Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning." *Bioresource Technology* 100(3): 1074-1081.

Foteinis, S., Monteagudo, J.M., Durán, A. and Chatzisyneon, E. (2018). "Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale." *Science of the Total Environment* 612:605-612.

Garoma, T., Umamaheshwar, S. K. and Mumper, A. (2010). "Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation." *Chemosphere* 79(8): 814-820.

Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R. and Fernández-Alba A. (2003). "Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants." *Chemosphere* 50(1): 71-78.

Getoff, N. (1996). "Radiation-induced degradation of water pollutants—state of the art." *Radiation Physics and Chemistry* 47(4): 581-593.

Getoff, N. (2002). "Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation of water pollutants." *Radiation Physics and Chemistry* 65(4): 437-446.

Gibson, R., Durán, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A. and Cisneros B. (2010). "Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico." *Chemosphere* 81(11): 1437-1445.

Giri, A. S. and Golder, A. K. (2018). "Ciprofloxacin degradation in photo-Fenton and photo-Catalytic processes: Degradation mechanisms and iron chelation." *Journal of Environmental Sciences*.

Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H. (1987). "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation." *Environmental Science Technology* 9(4): 335-352



Göbel, A., Thomsen, A. McArdell, C. S., Alder, A. C., Giger, W., Theiß, N., Löffler, D. and Ternes, T. A. (2005). "Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge." *Journal of Chromatography A* 1085(2): 179-189.

Godoy, A. A., Kummrow, F. and Pamplin, P. A. Z. (2015). "Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment-A review." *Chemosphere* 138: 281-291.

Goel, M., Hongqiang, H., Mujumdar A. S., and Ray, M. B. (2004). "Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study." *Water Research* 38(19): 4247-4261.

Gogate, P. R. (2008). "Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward." *Ultrasonics Sonochemistry* 15(1): 1-15.

Gogate, P. R., Mujumdar, S. and Pandit, A. B. (2003). "Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction." *Advances in Environmental Research* 7(2): 283-299.

Gogate, P. R. and Pandit, A. B. (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions." *Advances in Environmental Research* 8(3): 501-551.

Gogate, P. R., Sutkar, V. S., and Pandit, A. B. (2011). "Sonochemical reactors: important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems." *Chemical Engineering Journal* 166(3): 1066-1082.

Gómez, M. J., Petrović, M., Fernández-Alba, A. R. and Barceló, D. (2006). "Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters." *Journal of Chromatography A* 1114(2): 224-233.

González García, J., Sáez, V., Tudela, I., Díez-García, M. I., Deseada Esclapez, M. and Louisnard, O. (2010). "Sonochemical treatment of water polluted by chlorinated organocompounds. A review." *Water* 2(1): 28-74.

- Graham, D., Olivares, S., Knapp, Ch., Lima, L., Werener, D. and Bowen, E. (2011). "Antibiotic Resistance Gene Abundances Associated with Waste Discharges to the Almendares River near Havana, Cuba." *Environmental Science and Technology* 45: 418-424.
- Granberg, R. A. and Rasmuson Å. C. (1999). "Solubility of paracetamol in pure solvents." *Journal of Chemical & Engineering Data* 44(6): 1391-1395.
- Guo, W., Shi, Y., Wang, H., Yang, H. and Zhang, G. (2010). "Intensification of sonochemical degradation of antibiotics levofloxacin using carbon tetrachloride." *Ultrasonics Sonochemistry* 17(4): 680-684.
- Guo, Z., Zhou, F., Zhao, Y., Zhang, C., Liu, F. Bao, C. and Lin, M. (2012). "Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms." *Chemical Engineering Journal* 191: 256-262.
- Gupta, A. and Garg A. (2017). "Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment." *Chemosphere* 193: 1181-1188.
- Güyer, G. T. and Ince N. H. (2011). "Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis." *Ultrasonics Sonochemistry* 18(1): 114-119.
- Haddad, T. and Kümmerer K. (2014). "Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography–tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap." *Chemosphere* 115: 40-46.
- Hijnen, W., Beerendonk, E. and Medema, G. J. (2006). "Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo) cysts in water: a review." *Water Research* 40(1): 3-22.
- Hoigné, J. (1998). *Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. Handbook of Environmental Chemistry, Quality and Treatment of Drinking Water II*, Springer, Berlin-Heidelberg 5(C): 83-141.

Hoigné, J. and Bader, H. (1983). "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: non-dissociating organic compounds." *Water Research* 17(2): 173-183.

Huber, M. M., Canonica, S., Park, G.Y. and Von Gunten, U. (2003). "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes." *Environmental Science and Technology* 37(5): 1016-1024.

Hughes, S. R., Kay, P. and Brown, L. E. (2012). "Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems." *Environmental science & technology* 47(2): 661-677.

Hung, H.M. and Hoffmann, M. R. (1999). "Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of chlorinated hydrocarbons: frequency effects." *The Journal of Physical Chemistry A* 103(15): 2734-2739.

Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N. and Gamal El-Din, M. (2006). "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review." *Ozone: Science and Engineering* 28(6): 353-414.

Ikhlaiq, A., Brown, D. R. and Kasprzyk Hordern, B. (2014). "Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites." *Applied Catalysis B: Environmental* 154: 110-122.

Im, J.K., Boateng, L. K., Flora, J. R., Her, N., Zoh, K.D., Son, A. and Yoon, Y. (2014). "Enhanced ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of powdered activated carbon and biochar adsorbents." *Separation and Purification Technology* 123: 96-105.

Iqbal, M. and Bhatti, I. A. (2015). "Gamma radiation/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of a nonylphenol ethoxylates: degradation, cytotoxicity, and mutagenicity evaluation." *Journal of Hazardous Materials* 299: 351-360.

Jagannathan, M., Grieser, F. and Ashokkumar, M. (2013). "Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>." *Separation and Purification Technology* 103: 114-118.

Jalali, H. M. (2016). "Kinetic study of antibiotic ciprofloxacin ozonation by MWCNT/MnO<sub>2</sub> using Monte Carlo simulation." *Materials Science and Engineering: C* 59: 924-929.

Jawerth, N. "Soluciones a la contaminación: la tecnología de la radiación ayuda a las industrias chinas a descontaminar el agua." *Boletín Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA)*, 2015

Jiang, W., Zhang, W., Li, B., Duan, J., Lv, Y., Liu, Ying, W. (2011). "Combined fenton oxidation and biological activated carbon process for recycling of coking plant effluent." *Journal of Hazardous Materials* 189(1): 308-314.

Jiang, Y., Petrier, C. and Waite, T. D. (2002). "Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions." *Ultrasonics Sonochemistry* 9(6): 317-323.

Jiu-Qiang, X., Kuradea, M., Jung, K., Hyun-Seog, R., Byong-H. (2016). "Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana*." *Journal of Hazardous Materials* (17681): 8

Jones, O., Voulvoulis, N. and Lester, J. (2002). "Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals." *Water Research* 36(20): 5013-5022.

Jordá, L. S.J., Martín, M., Gómez, E., Reina, A., Sánchez, I. R., López, J. C. and Pérez, J. S. (2011). "Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: the keys for increasing plant efficiency." *Journal of Hazardous Materials* 186(2-3): 1924-1929.

Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A. Thomsen, A. and Siegrist, H. (2006). "Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme." *Water Research* 40(8): 1686-1696.

Kanthale, P., Ashokkumar, M. and Grieser, F. (2008). "Sonoluminescence, sonochemistry (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield) and bubble dynamics: frequency and power effects." *Ultrasonics sonochemistry* 15(2): 143-150.

Kasprzyk Hordern, B., Ziótek, M. and Nawrocki, J. (2003). "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment." *Applied Catalysis B: Environmental* 46(4): 639-669.

Khan, J. A., Shah, N. S., Nawaz, S., Ismail, M., Rehman, F. and Khan H.M. (2015). "Role of  $e_{aq}^-$ , OH and H in radiolytic degradation of atrazine: A kinetic and mechanistic approach." *Journal of Hazardous Materials* 288: 147-157.

Kim, H.Y., Lee, O.M., Kim T.H., and Yu, S. (2015). "Enhanced biodegradability of pharmaceuticals and personal care products by ionizing radiation." *Water Environment Research* 87(4): 321-325.

Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J. and Snyder, S.A. (2007). "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters." *Water Research* 41(5): 1013-1021.

Kinney, C.A., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Burkhardt, M.R., Werner, S.L., Cahill, L.D. and Jorgensen, G.R. (2006). "Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application." *Environmental Science and Technology* 40(23): 7207-7215.

Klavarioti, M., Mantzavinos, D. and Kassinos, D. (2009). "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes." *Environment International* 35(2): 402-417.

Koda, S., Kimura, T., Kondo T. and Mitome, H. (2003). "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system." *Ultrasonics Sonochemistry* 10(3): 149-156.

Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Olson, D. H. and W. M. Meier (1978). "Structure of synthetic zeolite ZSM-5." *Nature* 272: 437.

Kolpin D.W., Furlong, E. T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.R. and Buxton, H.T. (2002). "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance." *Environmental Science and Technology* 36: 1202-1211.

Kongmany, S., Furuta, M., Matsuura, H., Okuda, S., Imamura, K. and Maeda, Y. (2014). "Degradation of phorbol 12, 13-diacetate in aqueous solution by gamma irradiation." *Radiation Physics and Chemistry* 105: 98-103.

Kujawa Roeleveld, K., Ime Akanyeti, W., Mahmoud, N. and Shi, W. (2007). "018530-SWITCH Sustainable Water Management in the City of the Future. Integrated Project Global Change and Ecosystems. " 85.

Kümmerer, K. (2009). "The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges." *Journal of Environmental Management* 90(8): 2354-2366.

Kümmerer, K. (2010). "Pharmaceuticals in the environment." *Annual Review of Environment and Resources* 35: 57-75.

Kwong, C., Chao, C.Y., Hui, K. and Wan, M. (2008). "Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials." *Atmospheric Environment* 42(10): 2300-2311.

Lambert, P. A. (2005). "Bacterial resistance to antibiotics: modified target sites." *Advanced Drug Delivery Reviews* 57(10): 1471-1485.

Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M. M., Von Sonntag, J., Hannich, C. B., Golloch, A., Heipieper, H.J., Möder, M. and Von Sonntag, C. (2006). "Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin." *Chemosphere* 65(1): 17-23.

Larsson, D. J. (2014). "Antibiotics in the environment." *Upsala Journal of Medical Sciences* 119(2): 108-112.

Lastre Acosta, A. M., Cruz González, Nuevas Paz, G. L., Jáuregui Haza, U. J. and Teixeira A.C. (2015). "Ultrasonic degradation of sulfadiazine in aqueous solutions." *Environmental Science and Pollution Research* 22(2): 918-925.

Lefticariu, L., Pratt, L. A., LaVerne, J. A. and A. Schimmelmann (2010). "Anoxic pyrite oxidation by water radiolysis products—a potential source of biosustaining energy." *Earth and Planetary Science Letters* 292(1): 57-67.

Lekkerkerker Teunissen, K., Benotti, M. J., Snyder, S. A. and Van Dijk, H.C. (2012). "Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment." *Separation and Purification Technology* 96: 33-43.

Li, F. H., Yao, K., Lv, W.Y., Liu, G.G., Chen, P., Huang, H.P. and Kang Y.P. (2015). "Photodegradation of ibuprofen under UV–vis irradiation: mechanism and toxicity of photolysis products." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 94(4): 479-483.

Li, W., Nanaboina, V., Zhou, Q. and Korshin, G. V. (2012). "Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products." *Water Research* 46(2): 403-412.

Li, X., Wang, W., Dou, J., Gao, J., Chen, S., Quan, X. and Zhao, H. (2016). "Dynamic adsorption of ciprofloxacin on carbon nanofibers: Quantitative measurement by in situ fluorescence." *Journal of Water Process Engineering* 9: 14-20.

Lim, M., Son, Y. and Khim, J. (2014). "The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A." *Ultrasonics sonochemistry* 21(6): 1976-1981.

Lin, Ch.E., Deng, Y.J., Liao W.S., Sun, S.W., Lin, W.Y. and Chen C.C. (2004). "Electrophoretic behavior and pK a determination of quinolones with a piperazinyl substituent by capillary zone electrophoresis." *Journal of Chromatography A* 1051(1): 283-290.

Lishman, L., Smyth, S.A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T. Lee, B. Servos, M., Beland, M. and Seto, P. (2006). "Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada." *Science of the Total Environment* 367(2): 544-558.

Liu, C., Nanaboina, V., Korshin, G.V. and Jiang W. (2012). "Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater." *Water Research* 46(16): 5235-5246.

Liu, Y. and Wang, J. (2013). "Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide." *Journal of Hazardous Materials* 250: 99-105.

Liu, Y., Hu, J. and Wang, J. (2014). "Radiation-induced removal of sulphadiazine antibiotics from wastewater." *Environmental Technology* 35(16): 2028-2034.

Liu, Y., Hu, J. and Wang, J. (2014a). "Fe<sup>2+</sup> enhancing sulfamethazine degradation in aqueous solution by gamma irradiation." *Radiation Physics and Chemistry* 96: 81-87.

Mahamuni, N.N. and Adewuyi Y.G. (2010). "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation." *Ultrasonics Sonochemistry* 17(6): 990-1003.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A. and Richter, C. (2002). "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview." *Applied Catalysis B: Environmental* 37(1): 1-15.

Manariotis, I. D., Karapanagioti, H. K. and Chrysikopoulos C.V. (2011). "Degradation of PAHs by high frequency ultrasound." *Water Research* 45(8): 2587-2594.

Manousaki, E., Psillakis, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D. (2004). "Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation." *Water Research* 38: 3751-3759.

Márquez, G., Rodríguez, E. M., Beltrán, F. J. and Álvarez, P. M. (2014). "Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water." *Chemosphere* 113: 71-78.

Martins, A. F. (2008). "Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: a case study." *Clean* 36: 264–269.

Mason, T. J. and Lorimer, J. P. (2002). "Applied sonochemistry: uses of power ultrasound in chemistry and processing." Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 303 pp, ISBN 3-527-30205-0

McArdell, C., Kovalova, L., Siegrist, H. (2011). Input and elimination of pharmaceuticals and disinfectants from hospital wastewater, *EAWAG Aquatic Research*: 1-95.



Méndez Arriaga, F., Torres Palma, R.A., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J. and C. Pulgarin (2008). "Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen." *Water Research* 42(16): 4243-4248.

Menéndez, C.L and Pérez, J.M. (2007). *Procesos para el tratamiento biológico de aguas residuales industriales*. Editorial Félix Varela. ISBN 978-959-07-0339-3. La Habana, Cuba.

Merle, T., Pic, J.S., Manero, M.H. and Debellefontaine H. (2010). "Comparison of activated carbon and hydrophobic zeolite efficiencies in 2, 4-dichlorophenol advanced ozonation." *Ozone: Science and Engineering* 32(6): 391-398.

Merle, T., Pic, J.S., Manero, M.H., Mathé, S. and Debellefontaine, H. (2010a). "Influence of activated carbons on the kinetics and mechanisms of aromatic molecules ozonation." *Catalysis Today* 151(1-2): 166-172.

Metcalfe, C.D., Beddows, P.A., Bouchot, G.G., Metcalfe, T.L., Li, H. and Van Lavieren H. (2011). "Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico." *Environmental Pollution* 159(4): 991-997.

Mezyk, S.P., Neubauer, T.J., Cooper, W.J., and Peller J.R. (2007). "Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of sulfa drugs in water: absolute kinetics and efficiencies of hydroxyl radical and hydrated electron reactions." *The Journal of Physical Chemistry A* 111(37): 9019-9024.

Mohajerani, M., Mehrvar, M. and Ein-Mozaffari, F. (2010). "Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8: 1-81

Mohajerani, M., Mehrvar, M. and Ein-Mozaffari, F. (2012). "Using an external-loop airlift sonophotoreactor to enhance the biodegradability of aqueous sulfadiazine solution." *Separation and Purification Technology* 90: 173-181.

Namkung, K.C., Burgess, A.E., Bremner, D.H. and Staines, H. (2008). "Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: a continuous system study including sonication effects." *Ultrasonics Sonochemistry* 15(3): 171-176.

NC 27:2012. Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado-Especificaciones. 2da. Edición. ICS: 13.060.30.

Ni, C. and Chen, J. (2001). "Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst." *Water Science and Technology* 43(2): 213-220.

Ocampo Pérez, R., Rivera Utrilla, J., Sánchez Polo, M., López Peñalver, J. and Leyva Ramos, R. (2011). "Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous solution by gamma radiation." *Chemical Engineering Journal* 174(1): 1-8.

Oller, I., Malato, S. and Sánchez-Pérez, J. A. (2011). "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review." *Science of the Total Environment* 409: 4141-4166.

Oppenländer, T. (2003). *Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts*, John Wiley & Sons.

Ötker, H.M. and Balcioğlu, I.A (2005). "Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite." *Journal of Hazardous Materials* 122(3): 251-258.

Ou, H., Ye, J., Ma, S., Wei, C., Gao, N. and He, J. (2016). "Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity." *Chemical Engineering Journal* 289: 391-401.

Papoutsakis, S., Miralles-Cuevas, S., Gondrexon, N., Baup, S., Malato, S. and Pulgarin, C. (2015). "Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach." *Ultrasonics Sonochemistry* 22: 527-534.

Pearce, H. (1975). *Zeolite molecular sieves—Structure, chemistry and use*: by DA Breck, Wiley-Interscience, New York, 1974.

Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q. and Wang, Z. (2008). "Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in

urban riverine water of the Pearl River Delta, South China." *Science of the Total Environment* 397(1): 158-166.

Petrović, M., Hernando, M.D., Díaz-Cruz, M.S. and Barceló D. (2005). "Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review." *Journal of Chromatography A* 1067(1): 1-14.

Pignatello, J. (1992). "Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide." *Environmental Science and Technology* 26: 944-951.

Pradhan, A.A. and Gogate P.R. (2010). "Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry." *Journal of Hazardous Materials* 173(1): 517-522.

Quesada Peñate I, Jáuregui Haza U.J, Wilhelm AM and Delmas H. (2009). "Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática." *Revista CNIC Ciencias Biológicas* 40: 173-179.

Quesada Peñate, I., Julcour Lebigue, C., Jauregui Haza, U.J., Wilhelm, A.M. and Delmas H. (2009a). "Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions." *Ultrasonics Sonochemistry* 16(5): 610-616.

Quesada Penate, I., Julcour Lebigue, C., Jauregui Haza, U.J., Wilhelm, A.M. and Delmas H. (2012). "Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption–Catalytic wet air oxidation on activated carbons." *Journal of Hazardous Materials* 221: 131-138.

Rivas Ortíz, I. B., Cruz González, G., Lastre Acosta, A.M., Manduca Artilles, M., Rapado Paneque, M. Chávez Ardanza, A., Teixeira A.C. and Jáuregui Haza U.J. (2017). "Optimization of radiolytic degradation of sulfadiazine by combining Fenton and gamma irradiation processes." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314(3): 2597-2607.

Rivera Utrilla, J., Sánchez Polo, M., Ferro García, M. Á., Prados Joya, G. and Ocampo Pérez R. (2013). "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review." *Chemosphere* 93(7): 1268-1287.

Rivera Utrilla, J., Ocampo Pérez, R., Sánchez Polo, M. and López Peñalver J.J. (2013a). "Treatment of water contaminated with diphenolic acid by gamma radiation in the presence of different compounds." *Chemical Engineering Journal* 219: 371-379.

Rosal, R., A. Rodríguez, J. Perdigón-Melón, M. Mezcua, M. Hernando, P. Letón, E. García-Calvo, A. Agüera and A. Fernández-Alba (2008). "Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a biotreated municipal wastewater." *Water Research* 42(14): 3719-3728.

Sabri, N., Hanna, K. and Yargeau, V. (2012). "Chemical oxidation of ibuprofen in the presence of iron species at near neutral pH." *Science of the Total Environment* 427: 382-389.

Sánchez, M.I.A. (2009a). "Situación actual en infraestructura y tecnología de irradiadores gamma en América Latina." <https://docplayer.es/64099017-Situacion-actual-en-infraestructura-y-tecnologia-de-irradiadores-gamma-en-america-latina.html>

Sánchez Polo, M., López Peñalver, J., Prados Joya, G., Ferro García, M. and Rivera Utrilla J. (2009). "Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment". *Water Research* 43(16): 4028-4036.

Santos, L. H., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C. and Montenegro, M. (2010). "Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment." *Journal of Hazardous Materials* 175(1): 45-95.

Sayed, M., Ismail, M., Khan, S., Tabassum, S. and Khan, H.M. (2016). "Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways." *Environmental Technology* 37(5): 590-602.

Segura, Y., Martínez, F., Melero J. and Fierro, J.G. (2015). "Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites." *Chemical Engineering Journal* 269: 298-305.

Serna, E., Silva, J., Giraldo, A., Flórez, O. and Torres, R. (2016). "High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water." *Ultrasonics Sonochemistry* 31: 276-283.

Shah, N.S., Khan, J.A., Nawaz S. and Khan, H.M. (2014). "Role of aqueous electron and hydroxyl radical in the removal of endosulfan from aqueous solution using gamma irradiation." *Journal of Hazardous Materials* 278: 40-48.

Shemer, H., Kunukcu, Y.K. and Linden, K.G. (2006). "Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes." *Chemosphere* 63(2): 269-276.

Sim, W., Lee, J., Lee, E., Shin, K., Hwang, S. and Oh, J. (2011). "Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures." *Chemosphere* 2: 179-186.

Sirtori, C., Agüera, A., Gernjak, W. and Malato, S. (2010). "Effect of water-matrix composition on trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways." *Water Research* 44(9): 2735-2744.

Sivakumar, M. and Pandit, A.B. (2001). "Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density." *Ultrasonics Sonochemistry* 8(3): 233-240.

Spongberg, A.L. and Witter, J.D. (2008). "Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio." *Science of the Total Environment* 397(1): 148-157.

Spongberg, A. L., Witter, J. D., Acuna, J., Vargas, J., Murillo, M., Umana, G., Gomez, E. and Perez, G. (2011). "Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters." *Water Research* 45(20): 6709-6717.

Stewart, J. J. (2012). "Mopac2012." Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.

Stumm, W. and Morgan J.J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, John Wiley & Sons.

Sui, M., Xing, S., Sheng, L., Huang, S. and Guo, H. (2012). "Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst." *Journal of Hazardous Materials* 227: 227-236.

Sychev, A.Y., Isaak, V.G. (1995). Iron compounds and the mechanisms of the homogenous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of oxidation of organic substrates. *Russ. Chem. Rev.* 64: 1105.

Szabó, L., Tóth, T., Homlok, R., Takács, E., and Wojnárovits, L. (2012). "Radiolysis of paracetamol in dilute aqueous solution." *Radiation Physics and Chemistry* 81(9): 1503-1507.

Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q. T., Clément, M. and Chevreuil M. (2008). "Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions." *Science of the Total Environment* 393(1): 84-95.

Tarek, A. G. A., Ali, M. E. M. and Badawy, M. I. (2011) "Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight." *Journal of Hazardous Materials* 186: 751-755.

Taxe Wuersch, A., De Alencastro L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J. (2005). "Occurrence of several acidic drugs in sewage treatments plants in Switzerland and risk assessment." *Water Research* 39: 1761-1772.

Tay, K. S. and Madehi, N. (2015). "Ozonation of ofloxacin in water: by-products, degradation pathway and ecotoxicity assessment." *Science of the Total Environment* 520: 23-31.

Taylor, D. and Senac, T. (2014). "Human pharmaceutical products in the environment—The “problem” in perspective." *Chemosphere* 115: 95-99.

Tayo, L. L., Caparanga, A. R., Doma, B. T. and Liao C.H. (2018). "A Review on the removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) using advanced oxidation processes." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 21(1): 196-214.

Teel, A. L., Warberg, C. R., Atkinson, D. A. and Watts, R. J. (2001). "Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene." *Water Research* 35(4): 977-984.

Teixeira, A.C.S., Guardani, R., Braun, A.M., Oliveros, E. and Nascimento, C.A. (2005). "Degradation of an aminosilicone polymer in a water emulsion by the Fenton and the

photochemically enhanced Fenton reactions." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 44(8): 923-931.

Thomas, K. V., Dye, C., Schlabach, M. and Langford, K. H. (2007). "Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works." *Journal of Environmental Monitoring* 9(12): 1410-1418.

Thompson, L. and Doraiswamy, L. (1999). "Sonochemistry: science and engineering." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38(4): 1215-1249.

Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. and Neis, U. (2001). "Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization." *Water Research* 35(8): 2003-2009.

Tokumura, M., Sugawara, A., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M. and Masunaga, S. (2016). "Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes." *Chemosphere* 159: 317-325.

Torres-Palma, R. A., Nieto, J. I., Combet, E., Petrier, Ch., Pulgarin, C. (2010). "An innovative ultrasound, Fe<sup>2+</sup> and TiO<sub>2</sub> photoassisted process for bisphenol a mineralization." *Water Research* 44: 2245-2252.

Torres Palma, R. A. and Serna Galvis, E. A. (2018). *Sonolysis. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, Elsevier: (7): 177-213. First Edition *Emerging Green Chemical Technology*, eBook ISBN: 9780128105252

Torun, M., Gültekin, Ö., Şolpan, D. and O. Güven (2015). "Mineralization of paracetamol in aqueous solution with advanced oxidation processes." *Environmental Technology* 36(8): 970-982.

Trovo, A., Santos, M., Nogueira, R. and Fernández, P. (2008). "Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process. Application to sewage treatment plant effluent." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198: 215-220.

Tuhkanen, T. (2004). "UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, en Parsons S. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*." IWA Publishing, Londres, UK. Capítulo 4: 86-110.

Valdés, H., Murillo, F., Manoli, J. and Zaror, C. (2008). "Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand." *Journal of Hazardous Materials* 153(3): 1036-1042.

Valdés, H., Tardón, R. and Zaror, C. (2012). "Methylene blue removal from contaminated waters using heterogeneous catalytic ozonation promoted by natural zeolite: mechanism and kinetic approach." *Environmental Technology* 33(16): 1895-1903.

Valdés, H., Tardón, R.F. and Zaror, C.A. (2010). "Effect of zeolite chemical surface properties on catalytic ozonation of methylene blue contaminated waters." *Ozone: Science and Engineering* 32(5): 344-348.

Valdés, H., R.F. Tardón, and Zaror, C.A. (2012). "Role of surface hydroxyl groups of acid-treated natural zeolite on the heterogeneous catalytic ozonation of methylene blue contaminated waters." *Chemical Engineering Journal* 211: 388-395.

Van Doorslaer, X., Demeestere, K., Heynderickx, P.M. Van Langenhove, H. and Dewulf, J. (2011). "UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption." *Applied Catalysis B: Environmental* 101(3-4): 540-547.

Varanda, F., Pratas de Melo, M.J., Caco, A.I., Dohrn, R., Makrydaki, F. A., Voutsas, E., Tassios, D. and Marrucho I.M. (2006). "Solubility of antibiotics in different solvents. 1. Hydrochloride forms of tetracycline, moxifloxacin, and ciprofloxacin." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(18): 6368-6374.

Vasconcelos, T.G., Henriques, D.M., König, A., Martins, A. F. and Kümmerer, K. (2009). "Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: identification and biodegradability assessment of the primary by-products." *Chemosphere* 76(4): 487-493.

Vassilakis, C., Pantidou, A., Psillakis, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D. (2004). "Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability." *Water Research* 38: 3110-3118.

Velásquez, M., Santander, I.P., Contreras, D.R., Yáñez, J., Zaror, C., Salazar, R.A., Pérez-Moya M. and Mansilla, H. D. (2014). "Oxidative degradation of sulfathiazole by



Fenton and photo-Fenton reactions." *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 49(6): 661-670.

Velegaki, T., Poulios, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P., Mantzavinos, D. (2006). "Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution." *Applied Catalysis B: Environmental* 62: 159-168.

Velichkova, F., Delmas, H., Julcour, C. and Koumanova, B. (2017). "Heterogeneous Fenton and photo-Fenton oxidation for paracetamol removal using iron containing ZSM-5 zeolite as catalyst." *AIChE Journal* 63(2): 669-679.

Velichkova, F. A. (2014). *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques*, École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (Toulouse); 154236012.

Vieno, N. (2007). "Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in pilot-scale drinking water treatment plant." *Environment Science Technology* 41: 5077–5084.

Villaroel, E., J. Silva-Agreto, C. Petrier, G. Taborda and R. A. Torres-Palma (2014). "Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: effect of sonochemical parameters and water matrix." *Ultrasonics Sonochemistry* 21(5): 1763-1769.

Villegas Guzman, P., Silva Agredo, J. A., Giraldo Aguirre, L. O., Flórez Acosta, Petrier, C. and Torres Palma, R. A. (2015). "Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin." *Ultrasonics sonochemistry* 22: 211-219.

Von Sonntag, C. and Von Gunten, U. (2012). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment*, IWA publishing.

Wang, J. and Chu, L. (2016). "Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: an overview." *Radiation Physics and Chemistry* 125: 56-64.

Wang, Y., Zhang, H. and Chen, L. (2011). "Ultrasound enhanced catalytic ozonation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor." *Catalysis Today* 175(1): 283-292.

Wang, Y., Zhang, H., Chen, L., Wang, S. and Zhang, D. (2012). "Ozonation combined with ultrasound for the degradation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor." *Separation and Purification Technology* 84: 138-146.

Watkinson, A., Murby, E. and Costanzo, S. (2007). "Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling." *Water Research* 41(18): 4164-4176.

Weissler, A. (1959). "Formation of hydrogen peroxide by ultrasonic waves: free radicals." *Journal of the American Chemical Society* 81(5): 1077-1081.

Wright, G. (2005). "Bacterial resistance to antibiotics: enzymatic degradation and modification." *Advanced Drug Delivery Reviews* 57: 1451-1470.

Wu, T. Y., Guo, N., Teh, C. Y. and Hay, J. and Xiao, W. (2012). *Advances in ultrasound technology for environmental remediation*, Springer Science and Business Media.

Xiao, R. (2012). *Sonochemical Degradation of Pharmaceuticals and Personal Care Products*. Doctor, The Ohio State University.

Xiao, R., Heb, Z., Diaz, D., Yang, G., Weavers, L. (2014). "Sonochemical degradation of ciprofloxacin and ibuprofen in the presence of matrix organic compounds." *Ultrasonics Sonochemistry* 21: 428-435.

Yakabuskie, P., Joseph, J., Keech, P., Botton, G., Guzonas, D. and Wren, J. (2011). "Iron oxyhydroxide colloid formation by gamma-radiolysis." *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(15): 7198-7206.

Yang, L., Yu, L.E. and Ray, M.B. (2008). "Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms." *Environmental Science and Technology* 43(2): 460-465.

Yang, L., Sostaric, J.Z., Rathman, J.F. and Weavers L.K. (2008a). "Effect of ultrasound frequency on pulsed sonolytic degradation of octylbenzene sulfonic acid." *The Journal of Physical Chemistry B* 112(3): 852-858.

Yanxiang, L., Kun, W., Nansheng, D., Feng, W. (2010). "Photodegradation of paracetamol in montmorillonite KSF suspension Reaction Kinetics." *Mechanisms and Catalysis* 99: 493-502.

Ying Shih, M., Chi Fanga, S., Jih Gaw, L. (2010). "Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study." *Journal of Hazardous Materials* 178: 320-325.

Yu, J., Bouwer, E., Coelhan, M. (2006). "Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent." *Agriculture Water Management* 86: 72-80.

Yu, S., Hu, J. and Wang, J. (2010). "Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in aqueous solution." *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3): 1061-1067.

Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y. and Qu, J. (2011). "Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process." *Journal of Hazardous Materials* 185(2): 1256-1263.

Zheng, B.G., Zheng, Z., Zhang, J.B., Luo, X.Z., Wang, J.Q., Liu, Q. and Wang, L.H (2011). "Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation." *Desalination* 276(1): 379-385.

Ziembowicz, S., Kida, M. and Koszelnik, P. (2018). "The impact of selected parameters on the formation of hydrogen peroxide by sonochemical process." *Separation and Purification Technology* 204: 149-153.

Ziylan, A. and Ince, N.H. (2011). "The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes." *Journal of Hazardous Materials* 187(1): 24-36.

Anexos

Anexo A. Lugar de muestreo de las aguas residuales



Figura A1. Planta de tratamiento de aguas residuales municipales, "María del Carmen" Boyeros, la Habana, Cuba, (23°02'24.3"N 82°24'30.0"W).

Anexo B. Instalaciones experimentales



Figura B1. Montaje experimental de la ozonización. Laboratorio de Ingeniería Química, Universidad de Toulouse



Figura B2. Montaje experimental del reactor ultrasónico. Laboratorio de Análisis Ambiental. Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (INTEC), Universidad de la Habana



Figura B3. Montaje experimental del irradiador ISOGamma – LLCo. Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN)



Figura B4. Montaje experimental para los foto-procesos. Laboratorio de Ingeniería Química, Universidad de Toulouse



Figura B5. Montaje experimental del reactor fotoquímico a escala de banco. Laboratorio de Análisis Ambiental. Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (INTEC), Universidad de la Habana

**Anexo C. Tablas**

**Tabla C1.** Potencias de consumo de los equipos utilizados en cada proceso

		<b>US</b>	<b>Radiólisis</b>	<b>Fotólisis</b>	<b>Ozonización</b>
<b>Proceso</b>		<b>(generador)</b>	<b>(irradiador)</b>	<b>(lámpara)</b>	<b>(generador)</b>
<b>Potencia (kW)</b>	Equipo	0,03	0,2	0,45	0,1
	Bomba peristáltica			0,037	
	Agitador mecánico	0,05		0,05	0,05
	Agitador magnético			0,0006	
	Analizador				0,015
	Criotermostato	0,8		0,45	0,8
	<b>P<sub>total</sub></b>	<b>1,18</b>	<b>0,2</b>	<b>0,987</b>	<b>0,965</b>

**Tabla C2.** Degradación de PAR en presencia de peróxido de hidrógeno (sin fuentes de energía externa ni catalizador).  $c_0(\text{PAR})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0=2,6$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2)= 41,7 \text{ mmol L}^{-1}$

<b>Tiempo</b>	<b>c(PAR),</b>	<b>Degradación</b>
<b>min</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>(%)</b>
0	101,3	0,00
10	101,2	0,08
60	100,6	0,74
180	100	1,33
300	100	2,00



**Tabla C3.** Degradación de la CIP en presencia de peróxido de hidrógeno (sin fuentes de energía externa ni catalizador).  $c_0(\text{CIP}) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0 = 2,6$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 70,9 \text{ mmol L}^{-1}$

Tiempo min	$c(\text{CIP})$ , $\text{mg L}^{-1}$	Degradación (%)
0	101,3	0,00
5	100,7	0,6
15	100,8	0,5
30	101,2	0,1
60	99,5	1,8
180	98,7	2,6
300	98,2	3,1

**Tabla C4.** Degradación y mineralización de PAR por el proceso Fenton homogéneo ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ).  $c_0(\text{PAR}) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0 = 2,6$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 13,9 \text{ mmol L}^{-1}$   
 $c(\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}) = 2,3 \text{ mmol L}^{-1}$

Tiempo min	Degradación (%)	Mineralización (%)
0	0,0	0,0
15	$92,6 \pm 1,2$	$28,4 \pm 1,3$
30	$97,8 \pm 0,4$	$39,6 \pm 3,5$
60	$99,8 \pm 0,2$	$43,7 \pm 2,4$

**Tabla C5.** Degradación y mineralización de la CIP por el proceso Fenton homogéneo ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ).  $c_0(\text{CIP}) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0 = 2,6$ ;  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 14,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,4 \text{ mmol L}^{-1}$

Tiempo min	Degradación (%)	Mineralización (%)
0	0,0	0,0
15	$96,4 \pm 1,1$	$25,3 \pm 0,9$
30	$98,6 \pm 0,7$	$27,4 \pm 0,8$
60	100	$30,3 \pm 0,3$

**Tabla C6.** Influencia de la concentración de O<sub>3</sub> en la degradación y mineralización de la CIP por el proceso de ozonización, c<sub>0</sub>(CIP)=100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°C; pH<sub>0</sub>=3; Q<sub>g</sub>(O<sub>3</sub>) = 30 L h<sup>-1</sup>; V<sub>agit</sub> = 500 min<sup>-1</sup>

Tiempo, min	Degradación (Mineralización)		
	(%)		
	c(O <sub>3</sub> )= 13 gNm <sup>-3</sup>	c(O <sub>3</sub> )= 48 gNm <sup>-3</sup>	c(O <sub>3</sub> )= 80 gNm <sup>-3</sup>
0	0 (0)	0 (0)	0 (0)
5	30,3 ± 1,9 (nd)	67,9 ± 2,8 (nd)	79,6 ± 0,8 (nd)
15	76,6 ± 0,8 (3,7 ± 1,7)	98,4 ± 0,1 (12,6 ± 4,5)	98,8 ± 0,2 (16,7 ± 4,5)
30	97,2 ± 0,5 (10,3 ± 1,6)	99,3 ± 0,2 (24,5 ± 4,7)	99,5 ± 0,3 (30,5 ± 1,7)
60	99,3 ± 0,4 (16,7 ± 0,8)	99,5 ± 0,1 (37,6 ± 6,4)	99,6 ± 0,1 (39,0 ± 4,4)
120	99,6 ± 0,3 (26,4 ± 1,3)	99,7 ± 0,1 (46,5 ± 6,9)	99,7 ± 0,1 (47,5 ± 3,1)
180	99,7 ± 0,1 (29,9 ± 3,7)	99,8 ± 0,1 (51,3 ± 3,4)	99,8 ± 0,1 (53,0 ± 2,7)
300	99,8 ± 0,2 (34,5 ± 5,7)	99,8 ± 0,1 (57,5 ± 2,8)	99,8 ± 0,1 (61,5 ± 3,0)

**Tabla C7.** Influencia del pH inicial de la disolución en la degradación y mineralización de la CIP por el proceso de ozonización,  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3) = 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tiempo, min	Degradación (Mineralización)		
	(%)		
	pH 3	pH 7	pH 11
0	0 (0)	0 (0)	0 (0)
5	$67,9 \pm 2,8$ (nd)	69,9 (nd)	$85,9 \pm 1,3$ (nd)
15	$98,4 \pm 0,1$ ( $12,6 \pm 4,5$ )	95,7 (16,5)	$99,8 \pm 0,1$ ( $28,8 \pm 3,5$ )
30	$99,3 \pm 0,2$ ( $24,5 \pm 4,7$ )	98,1 (28,5)	$99,9 \pm 0,0$ ( $50,3 \pm 2,5$ )
60	$99,5 \pm 0,1$ ( $37,6 \pm 6,4$ )	98,7 (43,3)	nd ( $61,0 \pm 2,8$ )
120	$99,7 \pm 0,1$ ( $46,5 \pm 6,9$ )	99,1 (47,0)	$99,9 \pm 0,0$ ( $74,9 \pm 1,9$ )
180	$99,8 \pm 0,1$ ( $51,3 \pm 3,4$ )	99,3 (52,6)	$99,9 \pm 0,0$ ( $79,7 \pm 0,6$ )
300	$99,8 \pm 0,1$ ( $57,5 \pm 2,8$ )	99,5 (63,6)	$99,9 \pm 0,0$ ( $85,6 \pm 0,4$ )

**Tabla C8.** Influencia de la adición del t-butanol durante la degradación de la CIP por el proceso de ozonización  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3)= 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $V_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tiempo, min	$c(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ pH 3			$c(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ pH 11		
	0	50	100	0	50	100
	mmol L <sup>-1</sup>	mmol L <sup>-1</sup>	mmol L <sup>-1</sup>	mmol L <sup>-1</sup>	mmol L <sup>-1</sup>	mmol L <sup>-1</sup>
0	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,00
1	29,4	29,9	16,7	55,0	20,8	8,32
2	42,6	60,5	47,2	83,6	50,8	16,1
3	55,3	81,1	71,6	90,7	70,8	28,2
4	63,5	91,1	89,6	94,5	79,1	37,2
5	67,9	96,7	95,8	97,3	86,3	45,2
6	79,0	99,1	98,9	97,5	90,2	52,4
7	86,0	99,6	99,5	98,0	92,0	53,4
8	88,0	99,7	99,5	99,3	93,0	55,5
9	94,6	99,8	99,9	99,5	94,4	56,3
10	99,2	99,8	99,9	99,6	94,5	57,2
15	99,2	99,8	99,9	99,9	95,4	58,0
30	99,3	99,9	99,9	99,9	95,8	59,2
45	99,5	99,9	99,9	100,0	97,6	60,2
60	99,5	99,9	99,9	100,0	99,9	61,3

**Tabla C9.** Influencia de la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación y mineralización de la CIP por el proceso de ozonización, c<sub>0</sub>(CIP)=100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°C; Q<sub>g</sub>(O<sub>3</sub>) = 30 L h<sup>-1</sup>; pH = 3; c(O<sub>3</sub>) = 48 gN m<sup>-3</sup>; v<sub>agit</sub> = 500 min<sup>-1</sup>

Tiempo, min	Degradación (Mineralización)					
	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), mmol L <sup>-1</sup>					
	0	7,1	14,2	70,9	141,8	212,8
<b>0</b>	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
<b>5</b>	67,9 ± 2,8 (nd)	(96,5 ± 0,5) (nd)	67,1 ± 0,2 (nd)	46,9 (nd)	42,1 (nd)	33,23 (nd)
<b>15</b>	98,4 ± 0,1 (12,6 ± 4,5)	(98,7 ± 0,2) (23,2 ± 1,3)	97,2 ± 0,3 (17,3 ± 4,5)	91,0 (12,1)	85,7 (10,4)	76,3 (10,2)
<b>30</b>	99,3 ± 0,2 (24,5 ± 4,7)	(99,2 ± 0,2) (37,1 ± 0,7)	98,9 ± 0,2 (27,7 ± 1,7)	99,1 (20,6)	98,4 (16,4)	96,0 (17,4)
<b>60</b>	99,5 ± 0,1 (37,6 ± 6,4)	(99,5 ± 0,1) (53,5 ± 1,3)	99,2 ± 0,2 (40,4 ± 3,4)	99,6 (26,9)	99,4 (23,5)	99,3 (22,4)
<b>120</b>	99,7 ± 0,1 (46,5 ± 6,9)	(99,6 ± 0,1) (66,0 ± 1,7)	99,4 ± 0,2 (54,1 ± 1,8)	99,7 (38,3)	99,6 (35,6)	99,5 (32,5)
<b>180</b>	99,8 ± 0,1 (51,3 ± 3,4)	100,0 (75,2 ± 1,3)	99,6 ± 0,1 (69,1 ± 1,6)	99,8 (43,5)	99,7 (44,1)	99,6 (38,6)
<b>300</b>	99,8 ± 0,1 (57,5 ± 2,8)	100,0 (80,3 ± 1,6)	99,7 ± 0,2 (80,2 ± 3,0)	99,8 (56,3)	99,7 (55,6)	99,7 (48,7)

**Tabla C10.** Efecto de la adición de un catalizador de hierro (II) en forma homogénea ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y en forma heterogénea (zeolita Fe/MFI) en la degradación y mineralización de la CIP por el proceso de ozonización.  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ;  $T=30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3) = 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tiempo, min	Degradación (Mineralización) (%)		
	Sin catalizador	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $c(\text{Fe}^{2+})=0,7 \text{ mmol L}^{-1}$	Fe/MFI, $c(\text{Fe}^{2+})=0,6 \text{ mmol L}^{-1}$
0	0	0	0
	(0)	(0)	(0)
5	$67,9 \pm 2,8$	$87,7 \pm 1,3$	97,3
	(nd)	$(32,6 \pm 1,6)$	(nd)
15	$98,4 \pm 0,1$	$99,1 \pm 1,5$	98,7
	$(12,6 \pm 4,5)$	$(41,6 \pm 2,6)$	$(39,7)$
30	$99,3 \pm 0,2$	100,0	99,2
	$(24,5 \pm 4,7)$	$(44,6 \pm 3,4)$	$(43,1)$
45	nd	100,0	99,4
	(nd)	$(46,5 \pm 2,1)$	$(45,8)$
60	$99,5 \pm 0,1$	100,0	99,6
	$(37,6 \pm 6,4)$	$(49,4 \pm 1,9)$	$(50,2)$

**Tabla C11.** Variación de la concentración del COT (adimensional) en la ozonización sin catalizador durante 45 min, en la ozonización sin catalizador durante 5 min seguida de 40 min de adsorción en la zeolita Fe/MFI y en la ozonización sin catalizador durante 5 min seguida de 45 min de ozonización catalítica heterogénea con la zeolita Fe/MFI utilizando diferentes concentraciones de catalizador.  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 3$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3) = 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$

Tiempo, min	Ozonización sin Fe/MFI	c(COT)/c <sub>0</sub> (COT)					
		adsorción en la zeolita Fe/MFI			Ozonización catalítica heterogénea		
		1 g L <sup>-1</sup>	5 g L <sup>-1</sup>	10 g L <sup>-1</sup>	1 g L <sup>-1</sup>	5 g L <sup>-1</sup>	10 g L <sup>-1</sup>
0	1						
1	0,95						
2	0,95	Ozonización			Ozonización		
3	0,95						
4	0,91						
5	0,88	0,91	0,69	0,87	0,88	0,89	0,89
6	nd	-	-	-	-	0,71	-
8	nd	-	-	-	-	0,68	-
9	nd	-	-	-	-	0,67	0,65
10	nd	-	-	-	-	0,65	0,60
15	0,87	0,76	0,72	0,60	0,73	0,60	0,55
20	nd	-	-	-	-	0,56	0,52
30	0,75	0,75	0,69	0,65	0,61	-	-
35	nd	-	-	-	-	0,50	0,47
45	0,68	0,74	0,68	0,64	0,56	-	-
50	nd	-	-	-	-	0,49	0,43

**Tabla C12.** Resultados del diseño experimental 3<sup>2</sup> para el análisis de la influencia de la frecuencia y la potencia en la degradación y mineralización sonoquímica del PAR\* y del diseño experimental 2x3 para el análisis de la influencia de la frecuencia y la potencia en la degradación y mineralización sonoquímica la CIP\*\*. c<sub>0</sub>(PAR)= 100 mg L<sup>-1</sup>; c<sub>0</sub>(CIP)= 100 mg L<sup>-1</sup> T= 30°C; pH<sub>0</sub>\* = 5,5; pH<sub>0</sub>\*\* = 3; t\* =120 min; t\*\*= 60 min

Frecuencia (kHz)	Potencia (W)	Degradación (Mineralización) (%)	
		PAR	CIP
580	1,4	0	7,6 ± 3,4 (1,1)
	8,7	20	12,5 ± 1,1 (19,2)
	21,8	57,2	35,8 ± 3,5 (22,6)
862	2,1	0	10,8 (3,3)
	10,4	12,7	11,3 (4,2)
	30,6	63,9 ± 5,1	32,0 (8,8)
1142	1,5	0,8	-
	7	7,8	-
	20	51,2	-



**Tabla C13.** Influencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la sonólisis del PAR\* y de la CIP\*\*. F\*= 862 kHz; F\*\*=580; P\*= 30 W; P\*\*= 21,7 W; c<sub>0</sub>(PAR)= 100 mg L<sup>-1</sup>; c<sub>0</sub>(CIP)= 100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°C; pH<sub>0</sub>\*=2,6; pH\*\*=3; t\* =120 min; t\*\* =60 min

PAR			CIP			
Esteq.	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) mmol L <sup>-1</sup>	Deg (%)	Esteq.	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) mmol L <sup>-1</sup>	Deg (%)	Min (%)
0	0	63,9 ± 5,1	0	0	35,8 ± 3,5	22,6 ± 2,3
0,25	3,4	72,4 ± 3,8	0,5	7,1	30,9	16,6
0,5	6,9	54,6	1	14,2	36,4 ± 2,3 *(5,9)	24,4 ± 2,5
1	13,9	37,3	5	70,9	32,4	17,5
2	27,8	35,9	10	141,9	32,3	16,8
3*	41,7	0,7	15	212,8	31,2	14,4

\* experimento sin radiación ultrasónica

**Tabla C14.** Influencia de la concentración inicial del fármaco en la degradación radiolítica del PAR y la CIP

C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	PAR		CIP	
	Degradación (%)	G-value (x 10 <sup>-7</sup> mol J <sup>-1</sup> )	Degradación (%)	G-value (x 10 <sup>-7</sup> mol J <sup>-1</sup> )
50	100	0,66	88	1,33
75	nd	nd	71,5	1,62
100	53,9	0,69	55,6 ± 0,6	1,68
150	27,7	0,55	nd	nd
200	10,9	0,29	nd	nd
TD= 6,69 kGy h <sup>-1</sup> ; pH=5,5; D= 5 kGy			TD= 4,534 kGy h <sup>-1</sup> ; pH= 5; D= 1 kGy	

**Tabla C15.** Influencia del pH inicial de la disolución en la degradación radiolítica del PAR y la CIP

pH	PAR		CIP	
	Degradación (%)	Mineralización (%)	Degradación (%)	Mineralización (%)
2,6	48,9 ± 1,7	24,9	nd	nd
3	nd	nd	65,7 ± 1,3	nd
5	nd	nd	60,9	nd
5,5	53,9 ± 3,4	25,9	nd	nd
7	38,7	22,4	58,8	nd
9	17,3	nd	58,9 ± 0,4	nd
TD=6,69 kGy h <sup>-1</sup> ; D= 5 kGy; Co= 100 mg L <sup>-1</sup>		TD= 4,237 kGy h <sup>-1</sup> ; D= 1 kGy; Co= 100 mg L <sup>-1</sup>		

**Tabla C16.** Influencia de la dosis absorbida en la degradación radiolítica del PAR y la CIP

Dosis (Gy)	PAR		CIP	
	Degradación (%)	G-value (x 10 <sup>-7</sup> mol J <sup>-1</sup> )	Degradación (%)	G-value (x 10 <sup>-7</sup> mol J <sup>-1</sup> )
100	2,4	1,59	nd	nd
250	6,7	1,78	nd	nd
500	14,1	1,87	30,1	1,82
750	21	1,86	nd	nd
1000	28,6	1,9	55,8	1,69
2500	nd	nd	84,6	1,03
5000	53,9	0,69	99,3	0,6
TD= 6,69 kGy L <sup>-1</sup> ; c <sub>o</sub> =100 mg L <sup>-1</sup> ; pH=5,5		TD=4,53 kGy L <sup>-1</sup> ; c <sub>o</sub> =100 mg L <sup>-1</sup> ;pH= 5		

**Tabla C17.** Intensificación de la degradación radiolítica del PAR y de la CIP con la adición de peróxido de hidrógeno

Esteq, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PAR			CIP		
	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (mmol L <sup>-1</sup> )	Deg (%)	Min (%)	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (mmol L <sup>-1</sup> )	Deg (%)	Min (%)
0	0	48,9	24,9	0	55,8	34,7
0,5	6,9	90,4	39,6	7,1	88,6	41,6
1	13,9	91,8 ± 4,6	42,6 ± 2,1	14,2	91,1	45,5
2	27,8	93,4	43,8	28,4	83,8 ± 3,2	40,6 ± 2,1
3	41,7	95,2	42,7			
5				70,9	79,6	39,8
10				141,9	65,9	34,7
*	13,9	0,7 ± 0,2	-	7,1	1,8	-
c <sub>0</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> ; D = 5 kGy; pH = 2,6; TD = 6,69 kGy h <sup>-1</sup>				c <sub>0</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> ; D = 1 kGy; pH = 3; TD = 4,237 kGy h <sup>-1</sup>		

\* Sin radiación

**Tabla C18.** Degradación del PAR\* y de la CIP\*\* por fotólisis a diferentes valores de pH inicial. c<sub>0</sub>(PAR) = 100 mg L<sup>-1</sup>; c<sub>0</sub>(CIP) = 100 mg L<sup>-1</sup>; T = 30°C; t = 60 min; \*porta-lámpara de borosilicato; \*\* porta-lámpara de cuarzo

pH	PAR	CIP	
	Deg (%)	Deg (%)	Min (%)
2,6	0,9	-	-
3	-	32,0	0,2
5	-	58,1	nd
5,5	1,3	-	-
7	-	96,1	4,3
8	0,9	-	-
9	-	71,8	nd

**Tabla C19.** Influencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la fotólisis del PAR\* y de la CIP\*\*. c<sub>0</sub>(PAR)= 100 mg L<sup>-1</sup>; c<sub>0</sub>(CIP)= 100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°C; t= 60 min; \*porta-lámpara de borosilicato; \*\* porta-lámpara de cuarzo; pH<sub>0</sub>\*=2,6; pH\*\*=3

PAR			CIP			
Esteq,	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) mmol L <sup>-1</sup>	Deg, (%)	Esteq,	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) mmol L <sup>-1</sup>	Deg, (%)	Min, (%)
0	0	0,9	0	0	32,1	0,2
1	13,9	7,8	0,5	7,1	68,9	1,1
2	27,8	nd	1	14,2	88,0	7,7
			5	70,9	99,2 ± 0,5	38,1 ± 1,3
3	41,7	8,2	10	141,9	97,6	24,8
			15	212,8	98,3	31,2 ± 1,1

**Tabla C20.** Comparación de los diferentes PAOs aplicados al estudio de del PAR, t=60 min (excepto para gamma, t =45 min)

Proceso	pH	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (mmol L <sup>-1</sup> )	c(Fe <sup>2+</sup> ) (mmol L <sup>-1</sup> )	k <sub>COT</sub> , (s <sup>-1</sup> )	EE/OD (kWh L <sup>-1</sup> )	EE/OM (kWh L <sup>-1</sup> )	FS
Fenton	2,6	41,7	1,3	4,4 x10 <sup>-05</sup>	0,17	12,98	-
Radiólisis	2,6	-	-	1,0 x10 <sup>-04</sup>	0,21	0,50	-
γ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,6	13,9	-	1,9 x10 <sup>-04</sup>	0,06	0,27	1,82
γ/Fenton	2,6	13,9	2,3	3,8 x10 <sup>-04</sup>	0,01	0,14	3,65
US	2,6	-	-	2,1 x10 <sup>-05</sup>	3,56	97,11	-
US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,6	6,9	-	1,9 x10 <sup>-05</sup>	5,78	109,56	0,89
US/Fenton	2,6	13,9	2,3	2,4 x10 <sup>-04</sup>	0,27	8,42	11,53
UV	2,6	-	-	nd	41,60	nd	-
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,6	13,9	-	nd	4,63	nd	-
UV/Fenton	2,6	13,9	0,9	3,6 x10 <sup>-04</sup>	0,05	1,15	-

**Tabla C21.** Mineralización de la solución en agua técnica por foto-Fenton a escala de banco con radiación solar.  $c_0(\text{PAR})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2)=70,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+})= 7,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Parámetros	Día	tiempo, min				
		0	5	20	60	180
Min (%)	1	0	39,7	51,1	52,4	54,1
	2	0	29,1	nd	41,5	58,8
	3	0	27,4	43,9	58,9	64,6

**Tabla C22.** Mineralización de la solución en agua técnica por foto-Fenton a escala de banco con radiación solar.  $c_0(\text{PAR})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2)=70,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $c(\text{Fe}^{2+})= 7,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Parámetros	Día	tiempo, min				
		0	5	20	60	180
Min (%)	4	0	34,1	47,7	48,8	60,5
	5	0	12,6	23,6	36,8	55,6

**Tabla C23.** Comportamiento de la concentración de hierro en el tiempo durante la precipitación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a partir del agua residual tratada por foto-Fenton

pH	t, min	$c(\text{Fe}^{2+})$ , $\text{mg L}^{-1}$	Eficiencia (%)
7,10	0	2399	0,00
	5	$0,54 \pm 0,18$	99,98
	10	0	100
	20	0	100
	30	0	100

## Anexo D. Figuras

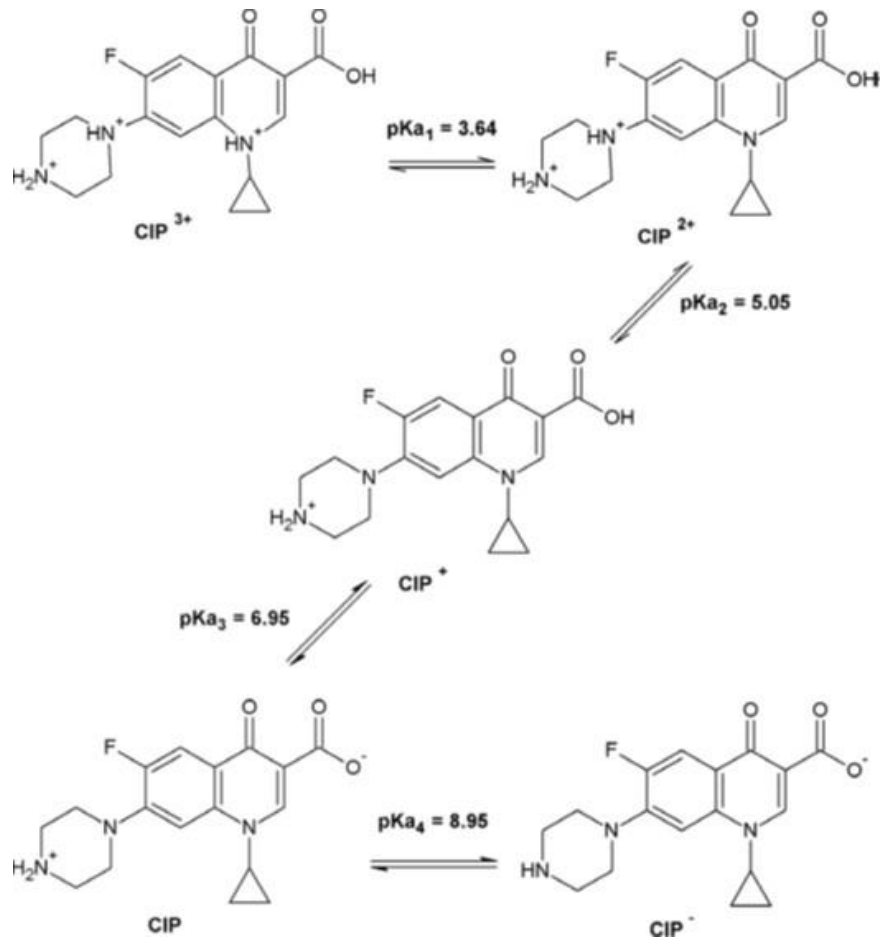


Figura D1. Equilibrio de (De)protonación de la CIP (pKa) (Lin *et al.*, 2004; De Witte *et al.*, 2007)

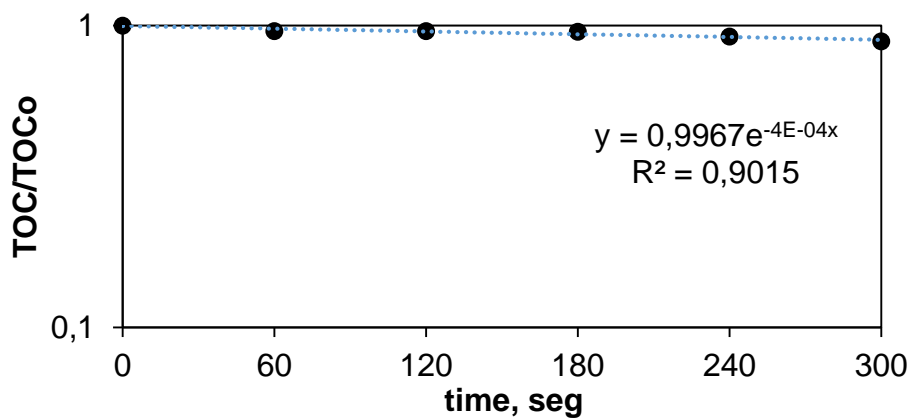
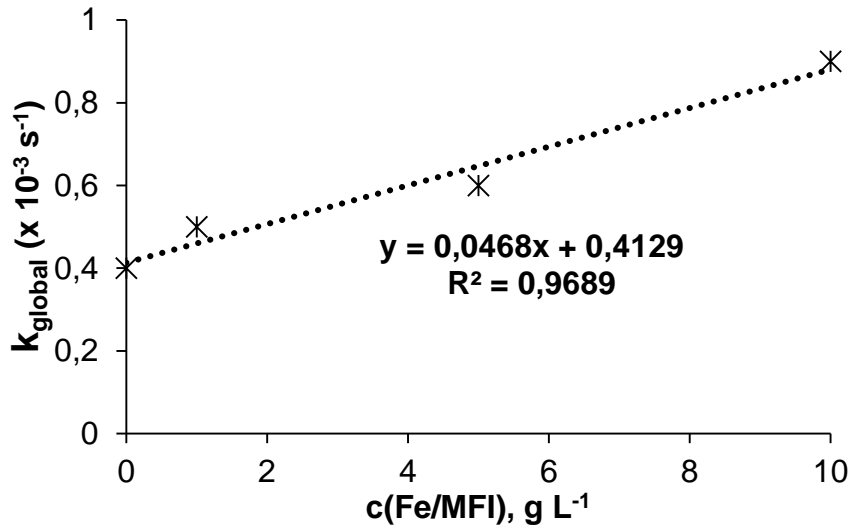
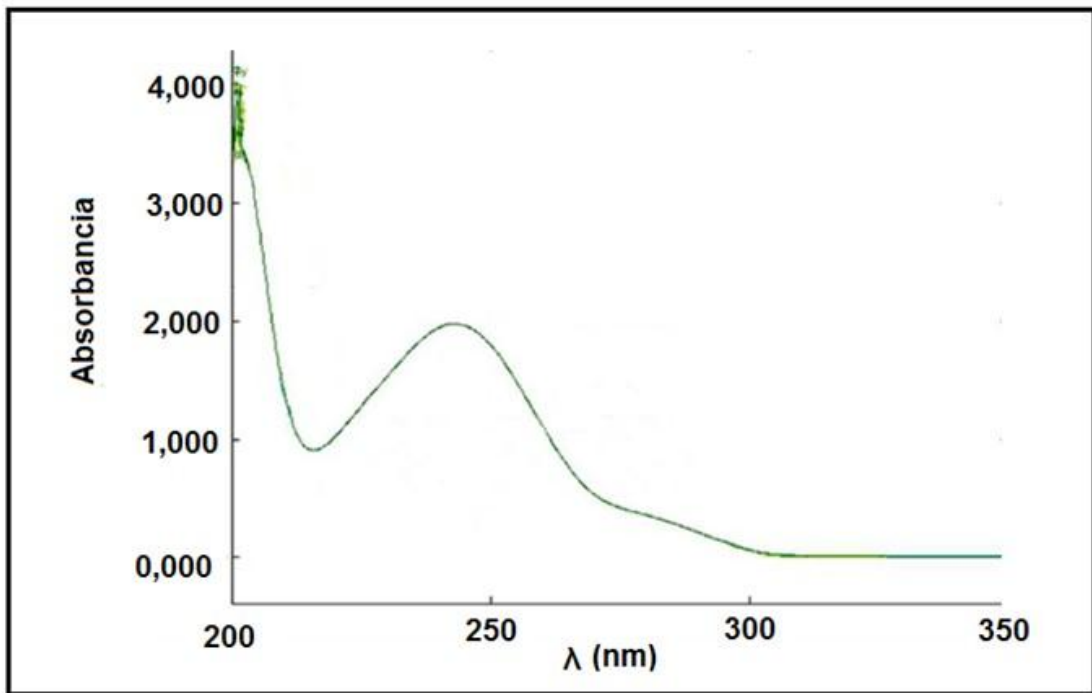


Figura D2. Constante cinética de pseudo-primer orden para la ozonización



**Figura D3.** Variación de las constantes cinéticas de pseudo-primer orden de las reacciones de oxidación de los subproductos de la CIP en función de la concentración de la zeolita Fe/MFI,  $C_o(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 3$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3)= 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$



**Figura D4.** Espectro UV del PAR

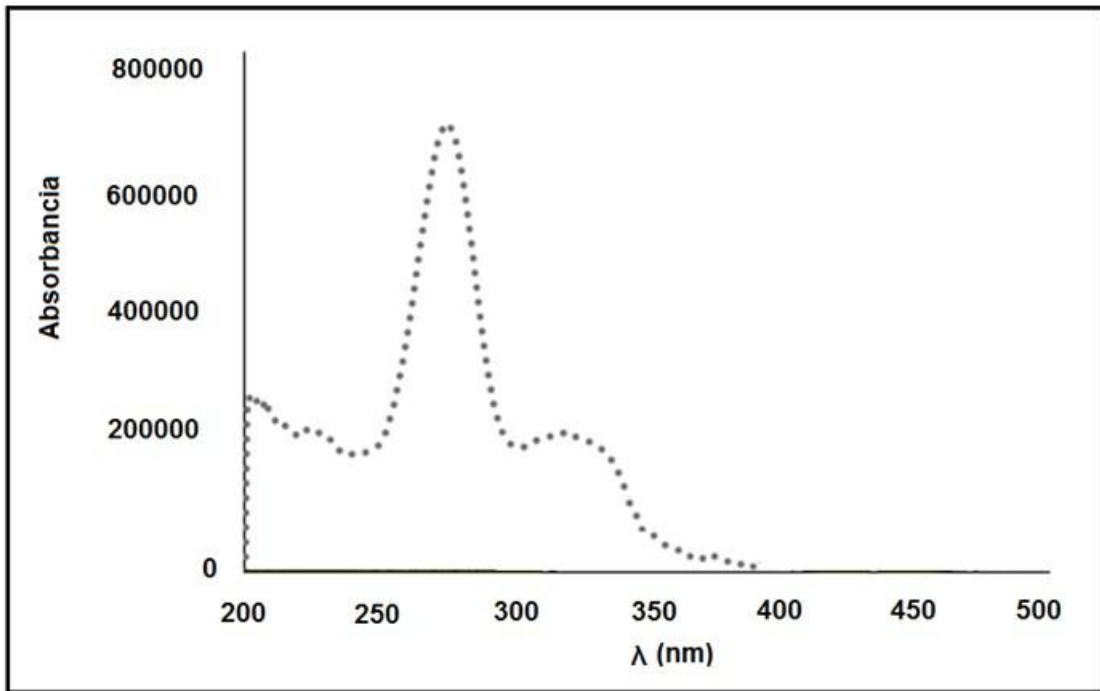


Figura D5. Espectro UV de la CIP

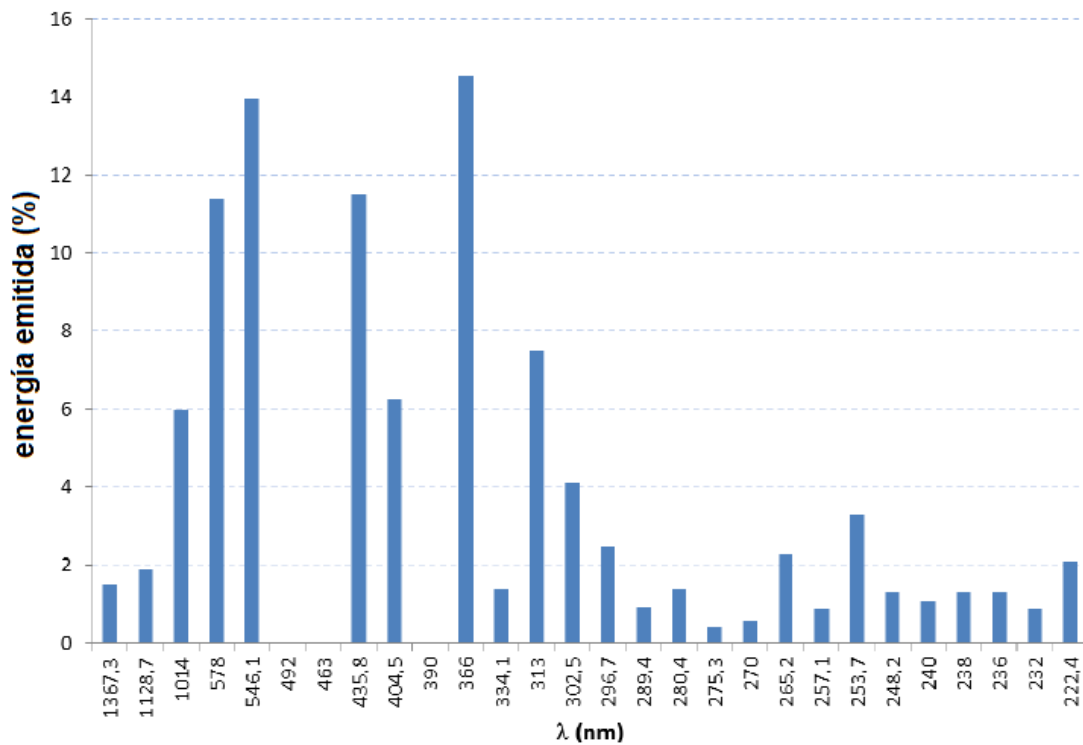


Figura D6. Espectro de emisión de la lámpara UV



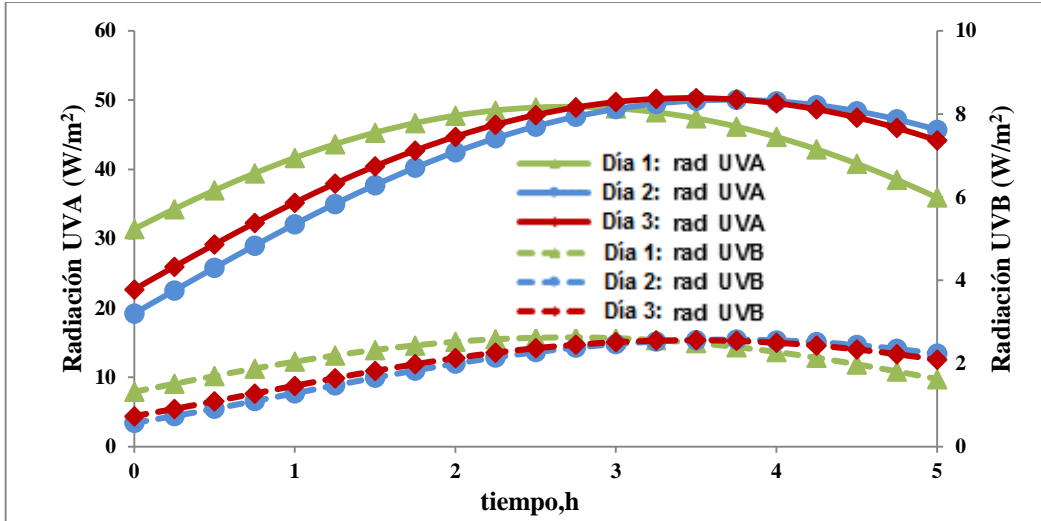


Figura D7. Intensidad de la radiación UV para los experimentos de foto-Fenton con agua técnica

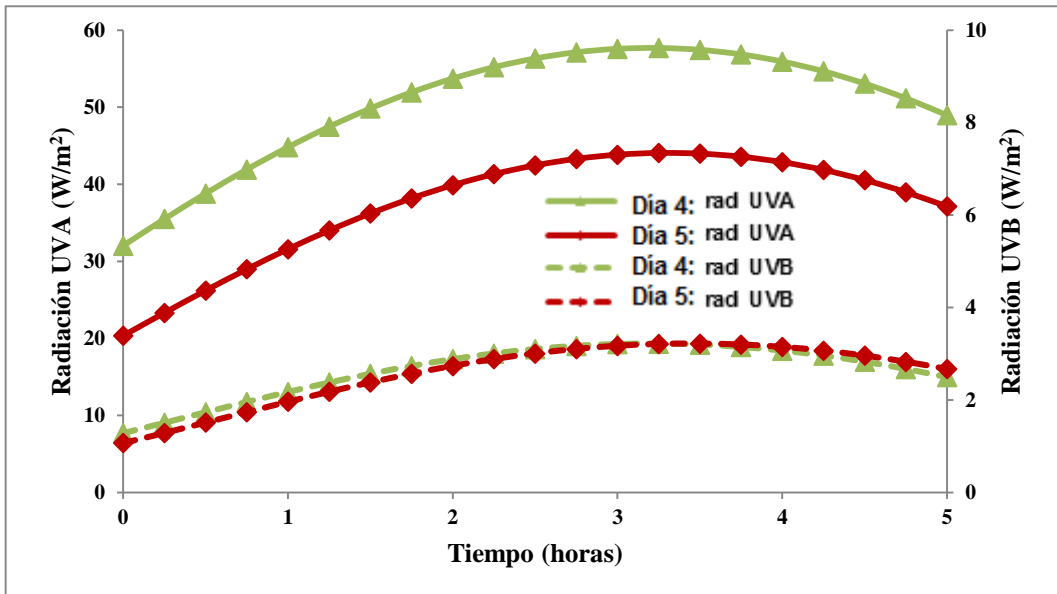
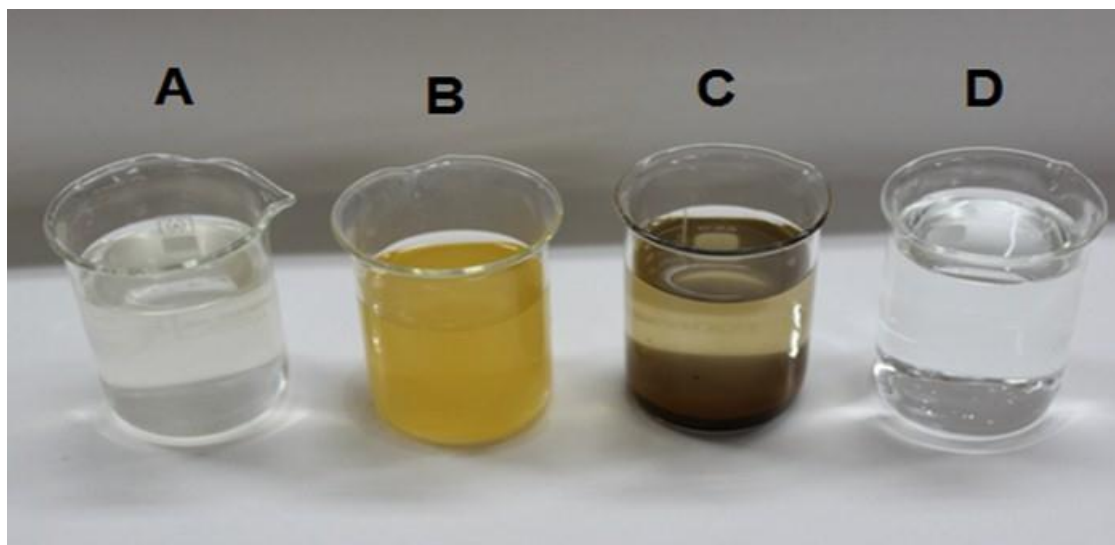


Figura D8. Intensidad de la radiación UV para los experimentos de foto-Fenton con agua residual real



**Figura D9.** Etapas del proceso de tratamiento de la matriz real. A) agua residual real filtrada, B) agua tratada por el proceso foto-Fenton, C) agua con el precipitado de hierro y D) agua después de terminado el tratamiento

**Anexo E. Análisis estadísticos**

**Tabla E1.** Análisis de varianza y prueba de múltiples rangos para la comparación de medias en la influencia de la concentración de O<sub>3</sub> en fase gaseosa en la mineralización de la CIP por el proceso de ozonización, c<sub>0</sub>(CIP)=100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°C; pH<sub>0</sub>=3; Q<sub>g</sub>(O<sub>3</sub>) = 30 L h<sup>-1</sup>; V<sub>agit</sub> = 500 min<sup>-1</sup>

<b>ANOVA</b>					
<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>GI</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
<b>Entre grupos</b>	413,32	2	206,66	22,89	0,0152
<b>Intra grupos</b>	27,08	3	9,02667		
<b>Total (Corr.)</b>	440,4	5			
<b>Prueba de múltiples rangos. Método: 95,0 porcentaje LSD</b>					
<b>c(O<sub>3</sub>) gN m<sup>-3</sup></b>	<b>Casos</b>	<b>Media</b>	<b>Grupos Homogéneos</b>		
<b>13</b>	2	10,3	x		
<b>48</b>	2	24,5		x	
<b>80</b>	2	30,0		x	
<b>Contraste</b>	<b>Sig.</b>	<b>Diferencia</b>	<b>+/- Límites</b>		
<b>13-48</b>	*	-14,2	9,56		
<b>13-80</b>	*	-19,7	9,56		
<b>48-80</b>		-5,5	9,56		

\* indica una diferencia significativa.

**Tabla E2.** Análisis de varianza y prueba de múltiples rangos para la comparación de medias en la mineralización de la CIP por la combinación del ozono con el peróxido de hidrógeno,  $c_0(\text{CIP})=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0=3$ ;  $Q_g(\text{O}_3) = 30 \text{ L h}^{-1}$ ;  $c(\text{O}_3)= 48 \text{ gN m}^{-3}$ ;  $v_{\text{agit}} = 500 \text{ min}^{-1}$

<b>ANOVA</b>					
<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
Entre grupos	171,5	2	85,7	10,23	0,0457
Intra grupos	25,16	3	8,4		
Total (Corr.)	196,7	5			
<b>Prueba de múltiples rangos. Método: 95,0 porcentaje LSD</b>					
<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mmol L<sup>-1</sup></b>	<b>Casos</b>	<b>Media</b>	<b>Grupos Homogéneos</b>		
<b>0</b>	2	24,5	x		
<b>7,1</b>	2	27,7			x
<b>14,2</b>	2	30,0	x		
<b>Contraste</b>	<b>Sig.</b>	<b>Diferencia</b>	<b>+/- Límites</b>		
<b>0-7,1</b>	*	-12,6	9,21		
<b>0-14,2</b>		-3,2	9,21		
<b>7,1-14,2</b>	*	-5,5	9,21		

\* indica una diferencia significativa.

**Tabla E3.** Análisis de regresión en la influencia de la potencia y la frecuencia en la degradación del PAR

<b>Parámetro</b>	<b>Estimación</b>	<b>Error estándar</b>	<b>Valor de t</b>	<b>Valor de P</b>
<b>constante</b>	-16,66	4,90	-3,39	0,0068
<b>P</b>	0,433	0,072	5,96	0,0001
<b>F * P</b>	-0,00016	0,00007	-2,12	0,0493

**Tabla E4.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo de la influencia de la potencia y la frecuencia en la degradación del PAR (g.l: grados de libertad)

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>g.l</b>	<b>Razón F</b>	<b>Valor de P</b>
<b>Modelo</b>	9850,2	2	74,14	0,0000
<b>Residuo</b>	664,3	10		
<b>Total (Corr.)</b>	10514,5	12		

---

R-cuadrado (ajustado para g.l) = 92,42 %

**Tabla E5.** Análisis de regresión en la influencia de la potencia y la frecuencia en la degradación de la CIP

<b>Parámetro</b>	<b>Estimación</b>	<b>Error estándar</b>	<b>Valor de t</b>	<b>Valor de P</b>
<b>Constante</b>	-6,032	4,82	-1,25	0,429
<b>F</b>	0,021	0,007	3,08	0,2
<b>F * P</b>	-0,004	0,0005	-6,86	0,092
<b>P</b>	2,612	0,327	7,99	0,079
<b>P * P</b>	0,039	0,009	4,28	0,146

**Tabla E6.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo en la influencia de la potencia y la frecuencia en la degradación de la CIP (g.l: grados de libertad)

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor de P</b>
<b>Modelo</b>	744,9	4	186,2	93,91	0,076
<b>Residuo</b>	1,98	1	1,98		
<b>Total (Corr.)</b>	746,9	5			

---

R-cuadrado (ajustado para g.l) = 99,73%

Error estándar del est. =1,408

**Tabla E7.** Análisis de regresión en la influencia de la potencia y la frecuencia en la mineralización de la CIP

Parámetro	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor de P
Constante	-3,249	4,91	-0,661	0,6279
F	0,007	0,007	1,001	0,4997
F * P	-0,002	0,0005	-4,136	0,1510
P	1,949	0,333	5,852	0,1077
P * P	0,017	0,009	1,830	0,3183

**Tabla E8.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo en la influencia de la potencia y la frecuencia en la mineralización de la CIP (g.l: grados de libertad)

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor de P
Modelo	402,01	4	100,5	48,85	0,1054
Residuo	2,057	1	2,057		
Total (Corr.)	404,06	5			

R-cuadrado (ajustado para g.l) = 99,5%

Error estándar del est. = 1,4344

**Tabla E9.** Análisis de regresión para la mineralización del PAR en el proceso sono-Fenton

Parámetro	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor de P
Constante	24,63	3,781	6,936	0,006
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	3,483	0,563	5,651	0,011
c(Fe <sup>2+</sup> )	0,160	0,772	0,2769	0,799
c(Fe <sup>2+</sup> ) * c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,423	0,096	4,067	0,026
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	-0,140	0,019	-6,497	0,007
c(Fe <sup>2+</sup> ) <sup>2</sup>	-0,677	0,147	-4,217	0,024

**Tabla E10.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo en la mineralización del PAR en el proceso sono-Fenton (g.l: grados de libertad)

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor de P
Modelo	262,547	52,5095	13,43	0,0289
Residuo	11,7326	3,91086		
Total (Corr.)	274,28			
Error estándar de estimación= 1,87			R-cuadrado=95,3%	

**Tabla E11.** Análisis de regresión para la mineralización de la CIP por sono-Fenton

Parámetro	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor de P
Constante	-13,2	20,8	-0,63	0,571
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	3,12	2,19	1,42	0,25
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/c(Fe <sup>2+</sup> )	13,86	4,61	3,01	0,057
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	-0,09	0,06	-1,49	0,233
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) * c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/ c(Fe <sup>2+</sup> )	0,007	0,09	0,07	0,946
[c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/ c(Fe <sup>2+</sup> )] <sup>2</sup>	-1,18	0,35	-3,31	0,045

**Tabla E12.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo en la mineralización de la CIP por sono-Fenton (g.l: grados de libertad)

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F
Modelo	856,2	171,2	12,65
Residuo	194,1	64,7	
Total (Corr.)	1050,3		
Error estándar de estimación= 8,1%		R-cuadrado =81,52 %	

**Tabla E13.** Análisis de varianza y de regresión para el modelo lineal de la descomposición del PAR (co: 100 mg L<sup>-1</sup>, TD: 6,69 kGy h<sup>-1</sup>, pH: 5,5)

<b>Variable dependiente: -LN(C/Co)</b>				
<b>Variable independiente: Dosis</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Error</b>	<b>t experimental</b>	<b>p experimental</b>
<b>Intercepto</b>	1,00522	0,00149	718,6	0,0000
<b>Pendiente</b>	0,00029	0,0000022	127,3	0,0000
<b>Análisis de varianza</b>				
<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Media cuadrática</b>	<b>F experimental</b>	<b>p experimental</b>
<b>Modelo</b>	0,04483	0,04483	16207,57	0,0000
<b>Residuo</b>	0,000008	0,000003		
<b>Total (Corr,)</b>	0,0448452			

**Tabla E14.** Análisis de varianza y de regresión para el modelo lineal de la descomposición de la CIP (co: 100 mg L<sup>-1</sup>, TD: 4,53 kGy h<sup>-1</sup>, pH: 5)

<b>Variable dependiente: -LN(C/Co)</b>				
<b>Variable independiente: Dosis</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Error</b>	<b>t experimental</b>	<b>p experimental</b>
<b>Intercepto</b>	0,0223	0,067	0,332	0,796
<b>Pendiente</b>	0,0007	0,00004	17,51	0,036
<b>Análisis de varianza</b>				
<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Media cuadrática</b>	<b>F experimental</b>	<b>p experimental</b>
<b>Modelo</b>	1,204	1,21	306,92	0,036
<b>Residuo</b>	0,003	0,004		
<b>Total (Corr,)</b>	1,208			



**Tabla E15.** Análisis de regresión para la mineralización del PAR en el proceso radio-Fenton (D=5 kGy; TD=6,69 kGy h<sup>-1</sup>; pH=3; c<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>)

<b>Parámetro</b>	<b>Estimación</b>	<b>Error estándar</b>	<b>Valor de t</b>	<b>Valor de P</b>
<b>Constante</b>	28,97	2,30	12,54	0,001
<b>c(Fe<sup>2+</sup>)</b>	-1,51	0,46	-3,23	0,048
<b>c(Fe<sup>2+</sup>)<sup>2</sup></b>	-0,23	0,09	-2,50	0,087
<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	3,94	0,34	11,49	0,001
<b>c(Fe<sup>2+</sup>) * c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	0,17	0,05	2,88	0,063
<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2</sup></b>	-0,11	0,01	-9,58	0,002

**Tabla E16.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo para la mineralización del PAR en el proceso radio-Fenton (D=5 kGy; TD=6,69 kGy h<sup>-1</sup>; pH=3; c<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>)

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor de P</b>
<b>Modelo</b>	306,8	61,36	42,08	0,006
<b>Residuo</b>	4,374	1,45		
<b>Total (Corr.)</b>	311,1			

**Error estándar de estimación= 1,20761      R-cuadrado=98,59%**

**Tabla E17.** Análisis de regresión para la mineralización de la CIP en el proceso radio-Fenton (D=1 kGy; TD=4,23 kGy h<sup>-1</sup>; pH=3; c<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>)

<b>Parámetro</b>	<b>Estimación</b>	<b>Error estándar</b>	<b>Valor de t</b>	<b>Valor de P</b>
<b>Constante</b>	29,18	1,79	16,26	0,0005
<b>c(Fe<sup>2+</sup>)</b>	-1,58	0,35	-4,44	0,021
<b>c(Fe<sup>2+</sup>)<sup>2</sup></b>	-0,24	0,06	-3,70	0,034
<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	3,91	0,26	14,99	0,0006
<b>c(Fe<sup>2+</sup>) * c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	0,18	0,04	4,26	0,023
<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2</sup></b>	-0,11	0,008	-13,05	0,00

**Tabla E18.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo para la mineralización de la CIP en el proceso radio-Fenton (g.l: grados de libertad) (D=1 kGy; TD=4,23 kGy h<sup>-1</sup>; pH=3; c<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>)

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor de P
Modelo	286,8	5	57,36	66,7	0,003
Residuo	2,58	3	0,86		
Total (Corr.)	289,4	8			
Error estándar de estimación= 0,927				R-cuadrado=97,62 %	

**Tabla E19.** Análisis de regresión para la mineralización del PAR en el proceso de foto-Fenton. c<sub>0</sub>(PAR)= 100 mg L<sup>-1</sup>; T= 30°C; porta-lámpara de borosilicato; pH=3; t=60 min

Parámetro	Estimación	Error estándar	Valor de t	Valor de P
Constante	59,75			
c(Fe <sup>2+</sup> )	12,83			
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,017			
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) * c(Fe <sup>2+</sup> )	0,11			

**Tabla E20.** Análisis de varianza adicional para variables en el orden ajustado para el ajuste del modelo para la mineralización del PAR en el proceso de foto-Fenton (g.l: grados de libertad)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	96,35	3	32,11		
Residuo	0,0	0	0,0		
Total (Corr.)	96,35	3			

**Tabla E21.** Análisis de regresión para la mineralización de la CIP en el proceso de foto-Fenton.  $c_0(\text{CIP})= 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T= 30^\circ\text{C}$ ; porta-lámpara de cuarzo;  $\text{pH}=3$ ;  $t=60 \text{ min}$

<b>Parámetro</b>	<b>Estimación</b>	<b>Estándar</b>	<b>T</b>	<b>Valor-P</b>
<b>Constante</b>	22,18	15,47	1,43	0,247
<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	-0,70	0,32	-2,16	0,018
<b>c(Fe<sup>2+</sup>)</b>	1,04	0,26	4,003	0,057
<b>c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2</sup></b>	0,002	0,007	0,33	0,016

**Tabla E22.** Análisis de varianza para el ajuste del modelo para la mineralización de la CIP en el proceso de foto-Fenton. (g.l: grados de libertad)

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor de P</b>
<b>Modelo</b>	1528,08	3	509,36	14,88	0,0063
<b>Residuo</b>	171,17	5	34,23		
<b>Total (Corr.)</b>	1699,25	8			
<b>Error estándar de estimación= 5,85</b>				<b>R-cuadrado=89,92%</b>	

## Anexo F. Versión en inglés

### Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation

#### Abstract

Fluoroquinolones are extensively used in medicine due to their antimicrobial activity. Their presence in water inhibits microorganism activity in conventional wastewater treatment plants. This study aims to evaluate the technical feasibility of applying heterogeneous catalytic ozonation to eliminate ciprofloxacin (CIP) as a representative of fluoroquinolone antibiotics normally present in municipal wastewater discharges. Experiments were conducted in a semi-batch stirred slurry reactor, using 0.7 L of 100 mg L<sup>-1</sup> CIP aqueous solution, at pH 3 and 30°C. Experimental results show that single ozonation can easily oxidize CIP molecules (68%) within the first five minutes, leading to the generation of refractory oxidation by-products. However, when heterogeneous catalytic ozonation is applied using iron oxide supported on MFI synthetic zeolite, total degradation of CIP is observed at five minutes and a higher mineralisation rate is obtained. A novel sequential process is developed for CIP mineralisation. In a first step, a flash single ozonation is applied and CIP molecules are broken down. Then, a catalytic ozonation step is conducted by adding the Fe/MFI catalyst into the reactor. As a result of catalyst addition, 44% of Total Organic Carbon (TOC) is eliminated within the first 15 min, compared to single ozonation where only 13% of TOC removal is reached in the same time. The application of this sequential process to a real wastewater effluent spiked with CIP leads to 52% of TOC removal.

**Keywords:** advanced oxidation process; antibiotic; catalyst; ciprofloxacin, ozonation, wastewater treatment.

#### Introduction

Over the last fifteen years, pharmaceuticals have been receiving increasing environmental attention due to their negative effects. Thousands of tons of pharmaceuticals are used every year not only to treat human and animal diseases, but also in farming and aquaculture and these compounds have been becoming a serious threat to human health and environment (Gomes et al., 2017). Most of the

pharmaceuticals designed to target specific metabolic pathways may become detrimental even at very low concentration. Such chemicals are very persistent and can often be found in wastewater treatment plants (Rivera Utrilla et al., 2013; Padhye et al., 2014; Andreu et al., 2016; Monteiro et al., 2016).

In particular, antibiotics have raised environmental concern because their presence even at low concentration can be harmful and toxic after prolonged exposure (Kümmerer, 2003; Martínez, 2008; Graham et al., 2011; Knapp et al., 2012; Larsson, 2014; Li et al., 2016). Fluoroquinolones group antibiotics are extensively used in medicine due to their antimicrobial activity. Their presence in water inhibits microorganism activity in conventional wastewater treatment plants. After administration, most of the fluoroquinolones are incompletely metabolised and excreted in urine and faeces as a parent compound. Fluoroquinolones are strongly sorbing antibiotics that can be tightly bound to organic matter in faeces, soil and clay minerals (Ötöker and Akmeahmet, 2005). As conventional wastewater treatment systems are unable to reliably remove a large amount of antibiotics (Kümmerer, 2003; Rivera Utrilla et al., 2013) new ways of treatment have been developed for some decades.

In recent years, a considerable interest has been focused in the development and application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for the elimination of pharmaceuticals from contaminated waters (Oller et al., 2011; Lastre-Acosta et al., 2015; Sayed et al., 2016; Gomes et al., 2017; Adityosulindro et al., 2017; Velichkova et al., 2017). AOPs involve the generation of hydroxyl radicals that are able to degrade organic pollutants which are highly stable and very difficult to mineralise (Andreozzi et al., 1999; Legube et al., 1999; Kasprzyk et al., 2003). AOPs such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, photo-assisted Fenton, and ozonation at high pH values, have been used to oxidise micro-contaminants (Tay and Madehi, 2015; Chávez et al., 2016; Ou et al., 2016). However, the efficiency of these homogeneous processes can be reduced by the presence of radical scavengers such as carbonates, bicarbonates, and natural organic matter due to the inhibition of radical chain reactions (von Sonntag and von Gunten, 2012). Therefore, it is necessary to find new process alternatives to overcome such drawbacks.

Recently, heterogeneous AOPs based on the combination of ozone with activated carbon or zeolites have been shown to improve the generation of free radicals. So the impact of the inhibition effect produced by radical scavengers is less critical in such a process (Valdés and Zaror, 2006; Valdés et al., 2009; Reungoat et al., 2010; Valdés et al., 2010 2012a, 2012b; Sui et al., 2012; Aboussaoud et al., 2014; Jalali, 2016). In such

heterogeneous processes, chemical surface properties of microporous materials have been claimed to play an important role in the reaction mechanisms (Valdés and Zaror, 2006; Valdés et al., 2009; Merle et al., 2010; Valdés et al., 2012a, 2012b). Consequently, heterogeneous catalytic ozonation with natural or synthetic zeolites has been receiving increasing attention in recent years (Martins et al., 2014; Ikhlaq et al., 2015; Vittenet et al., 2015, Gomes et al., 2018).

Lately, the use of zeolites containing iron species as catalysts has gained increasing interest because of the combination of their adsorptive and catalytic properties. Among catalysts, iron type catalysts can be recommended because of the abundance of this metal on earth. Iron type catalysts have already been used in ozonation processes to remove different compounds such as phenol, aniline, carboxylic acids, chlorobenzene, chlorophenols, dyes or natural organic matter (Beltran et al., 2005). Fe-containing zeolites are interesting candidates as heterogeneous catalyst because of their high catalytic activity in the oxidation of organic compounds, with minimal iron leaching (Chen et al., 2008; González Olmos et al., 2011; Velichkova et al., 2017).

This work aims to study heterogeneous catalytic ozonation of antibiotic contaminated waters, using ZSM-5 zeolite (Zeolite Framework Type **ZSM-Five**; abbreviation: **MFI**.) doped with iron oxide nanoparticles. CIP was used here as a representative of a group of fluoroquinolone antibiotics widely used in human and animal therapy. CIP is a non-biodegradable antibiotic that has been detected in wastewater treatment plant effluents in concentrations from  $5.6 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $6.5 \text{mg L}^{-1}$  (Kümmerer et al., 2000; Hughes et al., 2012). As an antibiotic, CIP is of particular concern due to its presence in natural waters that could contribute to the rise antibiotic resistance in microorganisms (Kümmerer, 2003; Graham et al., 2011; Knapp et al., 2012; Martínez, 2008; Larsson, 2014). Very few studies have been found on CIP removal. Sorption on activated sludge and biodegradation catalysed by magnetite nanoparticles seem to give interesting results (Yang et al, 2017). More recently, membrane-based processes have been applied for CIP removal (Sadhvani et al., 2018). However, information that deals with the elimination of CIP and its oxidisation by-products using processes based on the combination of ozone and zeolites is not abundant. In particular in this study, the effect of single ozonation, single adsorption, single heterogeneous catalytic ozonation, and the application of a sequential process comprising of two step (single flash ozonation followed by catalytic ozonation) are evaluated in terms of CIP mineralisation. Finally, all processes are assessed using real effluent spiked with CIP.

## Materials and methods

### Materials

Ciprofloxacin (1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-ylquinoline-3-carboxylic acid, named here as CIP) was supplied by Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, United States) with 99% purity. In a first step of this study, a synthetic wastewater: was used. It was prepared by dissolving CIP in deionised water. A complete geometric representation of the molecular structure of CIP, its solubility in water and its pK<sub>a</sub> value are given in Table 1.

The adjustment of pH was carried out using 1 mol L<sup>-1</sup> solution of HCl from Chem-Lab. Acetonitrile (HPLC quality) and o-phosphoric acid (85%) were provided by Merck (Darmstadt, Germany) and Fisher (Pittsburgh, United States), respectively, and were used in high-performance liquid chromatography (HPLC) analyses.

ZSM-5 zeolite with a framework type MFI doped with iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles (referred as Fe/MFI) was used here as a catalyst and was bought from Süd-Chemie AG (Munich, Germany) with a silicon/aluminium ratio of 27. This kind of ZSM-5 zeolite exhibits a three dimensional pore network with 10-membered straight and sinusoidal ring channels and apertures of 5.3 x 5.6 Å and 5.1 x 5.5 Å, respectively (Pearce, 1975). Physicochemical properties of Fe/MFI zeolite used in this study are listed in Table 2.

Table 1. Physical-chemical properties of CIP.

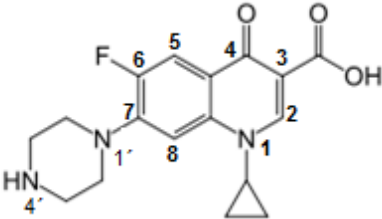
Structural formula	
Dimensions	13.2 Å; 7.8 Å; 3.7 Å (Stewart, 2012)
Solubility in water (mg L <sup>-1</sup> )	3x10 <sup>4</sup> (Nowara et al., 1997)
pK <sub>a</sub>	3.64 (N1), 5.05(N1'), 6.95 (OH), 8.95 (N4') (Lin et al., 2004; De Witte et al., 2007)

Table 2. Physical-chemical properties of Fe/MFI zeolite (Velichkova, 2014).

Commercial name	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	pH <sub>PZC</sub> <sup>a</sup>
Fe-SH-27	27	3.4	329	0.05	0.13	2.6

<sup>a</sup> pH of the point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) determined using the acidimetric–alkalimetric titration method proposed by Stumm and Morgan (1999).

In the last part of the study, a real wastewater was used. Physical-chemical characteristics of filtered real wastewater plant effluent sample, taken from Nailloux wastewater treatment plant (Occitanie, France), are shown in Table 3. Five-day biological oxygen demand (BOD<sub>5</sub>) analyses were assessed at the Departmental Laboratory, LD 31, Toulouse, France. In the experiments where real wastewater was applied; it was spiked with 100 mg L<sup>-1</sup> of CIP and used within 24 h after collection for assays of single ozonation and heterogeneous catalytic ozonation.

Table 3. Physical-chemical characteristics of real and spiked wastewater matrix with 100 mg L<sup>-1</sup> CIP and adjusted to pH 3.

Parameter	Unit	Wastewater plant effluent	Spiked wastewater
pH	-	6.5	3.0
TOC	mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	15.28	76.03
BOD <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	<2	110

## Experimental procedures

All experiments were performed at pH 3 and 30±1°C in a semi-batch stirred slurry reactor (Ø100 mm x 100 mm) containing 0.7 L of a CIP aqueous solution (100 mg L<sup>-1</sup>). Fig.1 displays a schematic representation of the experimental ozonation setup. Ozone was produced from dry pure oxygen supplied by Air Liquide (Paris, France), using a 4-HC, WEDECO ozone generator rated at 1.44 gO<sub>3</sub> h<sup>-1</sup>. A continuous flow of ozone (30 L h<sup>-1</sup>, 48 gO<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) was introduced into the reactor by means of a stainless steel diffuser. During single ozonation experiments at pH 3, no hydroxyl radical formation is expected (Hoigné, 1998; von Sontag and von Gunten, 2012). Under such conditions, radical oxidation route is almost inhibited and oxidation reactions are mainly due to direct action of ozone molecules. Samples were regularly collected in order to follow kinetic evolutions. Samples



were filtrated and taken to determine the residual CIP concentration and Total Organic Carbon concentration (TOC).

Four different processes were studied. First, single ozonation (i) and heterogeneous catalytic ozonation using  $1 \text{ g L}^{-1}$  of Fe/MFI zeolite (ii) were conducted. After that, an original process was evaluated, with two different sequences: a quick ozonation step in order to break the CIP molecule (run during 5 minutes) followed by either an adsorption onto Fe/MFI zeolite (iii) or by a catalytic ozonation using Fe/MFI zeolite (iv). The influence of the catalyst dosage was assessed, applying different amounts of Fe/ZSM5 from 0 to  $10 \text{ g L}^{-1}$  (v). Experiments were run in triplicate.

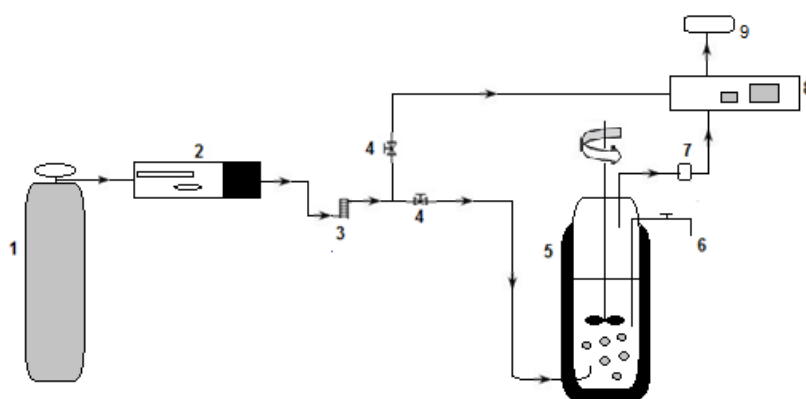


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental ozonation setup: (1) oxygen cylinder; (2) ozone generator; (3) gas flow meter; (4) ozone gas analyser/reactor bypass valves; (5) semi-batch stirred slurry reactor; (6) sampling valve; (7) water collection trap; (8) ozone gas analyser; (9) ozone-destruction system.

### Analytical methods

CIP concentration was determined by HPLC (Varian ProStar 310 model). A RP-18 column (Super Sphere 100 model,  $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ ;  $5 \mu\text{m}$ ) at  $40^\circ\text{C}$  connected to an UV/VIS diode array detector and set at  $278 \text{ nm}$  was used for CIP detection. A mix of 15% of acetonitrile/acidified water (v/v) was applied as a mobile phase rated at  $1.5 \text{ mL min}^{-1}$ . A volume of  $20 \mu\text{L}$  was injected and CIP eluted at around 9 min. A calibration curve ( $R^2 = 0.99$ ) was obtained using external standard, prepared with known concentrations of CIP.

Mineralisation of CIP was followed by TOC analysis, using a TOC-LCPN Shimadzu analyser equipped with a non-dispersive infrared detector. The injection volume was 50

$\mu\text{L}$ . Combustion reaction was achieved in a quartz pipe at  $680\text{ }^{\circ}\text{C}$  with platinum as a catalyst. Oxygen was used as a carrier gas with a flow rate of  $150\text{ mL min}^{-1}$ .

## Results and discussion

### CIP adsorption onto the Fe/MFI zeolite

Preliminary experimental studies of kinetic adsorption show that the CIP adsorption onto the Fe/MFI zeolite is very slow. Less than 5% of CIP removal is obtained in 1h. This result could be explained by a size exclusion process because molecular dimensions of CIP are larger ( $13.2\text{ \AA}$ ;  $7.8\text{ \AA}$ ;  $3.7\text{ \AA}$ ) (Stewart, 2012) than the dimensions of channels and pores of the zeolite  $5.3 \times 5.6\text{ \AA}$  and  $5.1 \times 5.5\text{ \AA}$  (Pearce, 1975). At pH 3, the main part of CIP molecules carry on an overall positive charge ( $\text{CIP}^{3+}$ ) with a  $\text{pK}_{\text{a}1}$  value of 3.64. Taking into account the low  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (2.6), zeolite is able to exchange only a few cations in these conditions.

### CIP homogeneous and heterogeneous ozonation

Fig. 2 shows the variation of the dimensionless concentration of CIP and TOC as a function of time, during the application of single ozonation and heterogeneous catalytic ozonation promoted by Fe/MFI zeolite. A very fast degradation of the pharmaceutical compound is observed. A nearly total transformation (98%) of CIP is achieved in less than 15 min by single ozonation. However, an important amount of TOC (87%) still remains in the aqueous solution. The addition of  $1\text{ g L}^{-1}$  of Fe/MFI zeolite enhances the oxidation kinetics during the first 30 minutes. As it can be seen in Fig. 2, a total degradation of CIP is obtained after 5 min of reaction time. A 42% of the TOC is removed after 15 min in comparison to 13% obtained when single ozonation is applied. These results could be mainly due to two effects: (1) the formation of radicals due to the adsorption of ozone onto the catalyst surface and its further decomposition leading to the formation of surface-O-radicals and hydroxyl radicals, which are active oxidative species (Kasprzyk et al., 2003); (2) and the enhancement in the adsorption of some of ozonation by-products with smaller size, being able to diffuse and to adsorb onto zeolite active sites. Hence, an increase in the removal rate of CIP takes place by catalytic ozonation at the solid–liquid interface, and by CIP homogenous oxidation reactions in the liquid phase close to the zeolite surface.

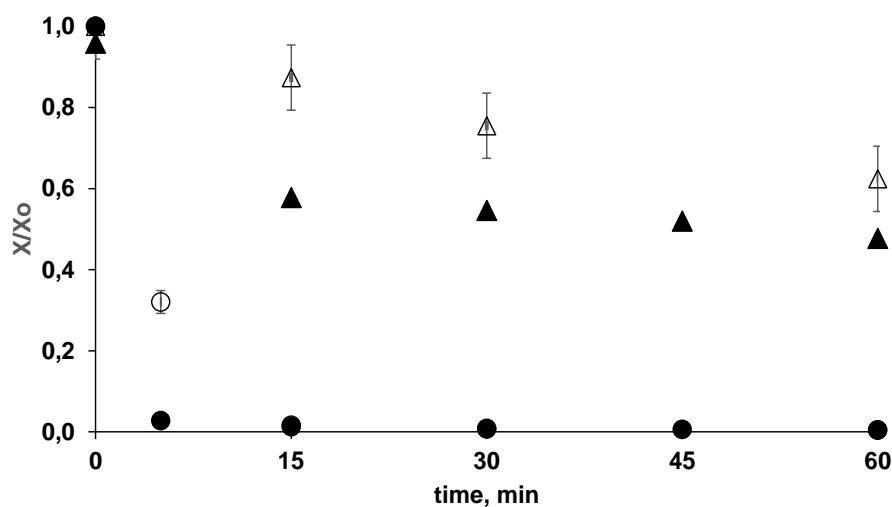


Fig. 2. Comparison of the variation of TOC and CIP concentrations during homogeneous and heterogeneous ozonation. Open markers represent single ozonation; filled markers mean heterogeneous catalytic ozonation promoted by Fe/MFI zeolite ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ): ( $\circ/\bullet$ ) dimensionless concentration of CIP, and ( $\Delta/\blacktriangle$ ) dimensionless concentration of TOC. Experimental conditions: 0.7 L of an aqueous solution of CIP with  $100 \text{ mg L}^{-1}$  of initial concentration, continuous inlet flow of ozone ( $30 \text{ L h}^{-1}$ ,  $48 \text{ g O}_3 \text{ m}^{-3}$ ) at pH 3 and  $30^\circ\text{C}$ .

Based on previous studies that reveal the formation of oxidation by-products during the ozonation of CIP molecule such as dealkylated and hydroxylated compounds, with smaller size and molecular mass than CIP molecule (De Witte et al., 2008; Liu et al., 2012), a sequential process was tested: a flash ozonation of the CIP solution during 5 min in order to transform large CIP molecules, followed by an adsorption process to remove small size oxidation by-products. Unfortunately, these ozonation by-products are hardly adsorbed, as it can be seen in Fig 3. However, a better result is obtained when a catalytic ozonation process is applied instead of single adsorption. Under such conditions, a noticeable enhancement on the efficiency is found, up to 50% of TOC is removed after 40 minutes of catalytic ozonation.

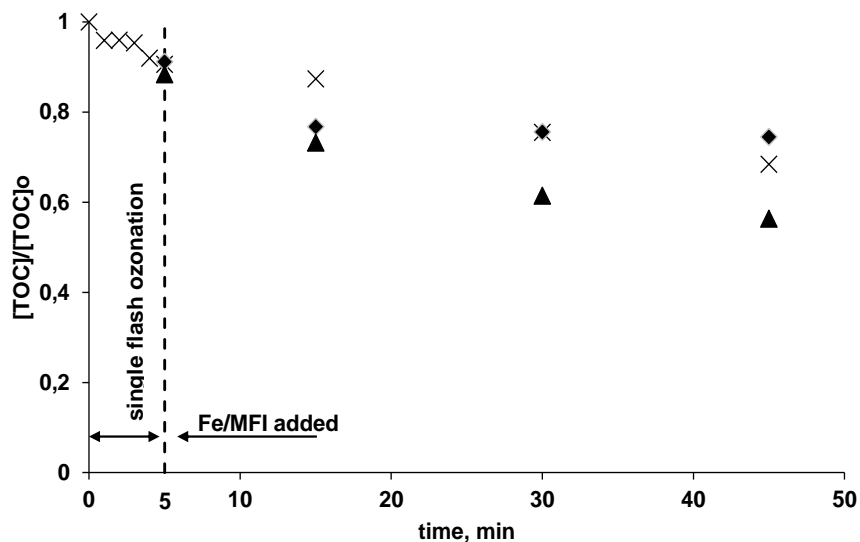


Fig 3. Variation of TOC concentration (expressed as dimensionless concentration of TOC) during three different processes: (x) single ozonation during 45 min, (♦) 5 min flash ozonation followed by 40 min of adsorption onto Fe/MFI zeolite ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), and (▲) 5 min flash ozonation followed by 40 min of heterogeneous catalytic ozonation using Fe/MFI zeolite ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ). Experimental conditions: 0.7 L of an aqueous solution of CIP with  $100 \text{ mg L}^{-1}$  of initial concentration, continuous inlet flow of ozone ( $30 \text{ L h}^{-1}$ ,  $48 \text{ gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) at pH 3 and  $30^\circ\text{C}$ .

Similar results were obtained by Sui and co-workers (Sui et al., 2012). A 38% reduction of TOC was achieved using catalytic ozonation promoted by  $\text{MnO}_2/\text{MWCN}$ ; where a 30% of CIP remained adsorbed on the surface of  $\text{MnO}_2/\text{MWCN}$ . Therefore, the 25% of TOC removed from single ozonation compared to the 39% obtained after 25 min indicates that the presence of Fe/MFI zeolite increases TOC removal. Fe/MFI zeolite seems to provide a surface where CIP oxidation by-products are adsorbed and react with radicals generated from ozone interaction with active sites of zeolite surface.

In order to evaluate this behaviour, different Fe/MFI zeolite concentrations were used. Fig. 4 shows the effects of the Fe/MFI zeolite concentration ( $0\text{-}10 \text{ g L}^{-1}$ ) in the TOC removal of the solution after 5 min of single flash ozonation. As it can be observed, TOC removal rate is improved as catalyst concentration is raised. TOC removal is enhanced for Fe/MFI zeolite load of  $10 \text{ g L}^{-1}$  (44%) within the first 15 min if compared with zeolite load of  $1 \text{ g L}^{-1}$  (27%).

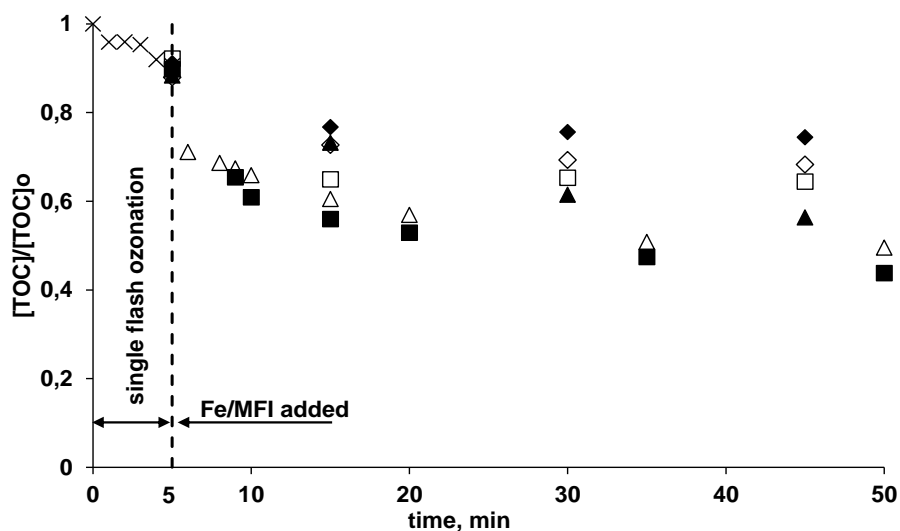


Fig 4. Effect of the dosage of Fe/MFI zeolite during two different sequential processes (( $\times$ ) stands for single flash ozonation during 5 min). Five min single flash ozonation followed by 40 min of adsorption onto Fe/MFI zeolite using: ( $\blacklozenge$ ) 1 g L<sup>-1</sup>, ( $\diamond$ ) (5 g L<sup>-1</sup>), ( $\square$ ) 10 g L<sup>-1</sup>. Five min single flash ozonation followed by 45 min of heterogeneous catalytic ozonation promoted by Fe/MFI zeolite using: ( $\blacktriangle$ ) 1 g L<sup>-1</sup>, ( $\triangle$ ) 5 g L<sup>-1</sup>, ( $\blacksquare$ ) 10 g L<sup>-1</sup>. Experimental conditions: 0.7 L of an aqueous solution of CIP with 100 mg L<sup>-1</sup> of initial concentration, continuous inlet flow of ozone (30 L h<sup>-1</sup>, 48 g O<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>) at pH 3 and 30°C.

During heterogeneous catalytic ozonation, TOC removal rate is increased to higher values than those obtained when a single ozonation process is followed by a single adsorption step, as it is shown in the Fig. 4. In this process, zeolite not only provides a contact surface where the CIP oxidation by-products and ozone are adsorbed, but also participates in ozone decomposition, yielding a higher quantity of hydroxyl radicals that increases TOC removal rate. Ozone could react with acid surface groups of metal oxide. Thanks to its resonance structure ozone features high electron density on one of its oxygen atoms, resulting in strong affinity to Lewis acid sites with the subsequent decomposition (Kasprzyk et al., 2003). Adsorbed ozone on Lewis acid sites could convert to radicals (O<sub>2</sub><sup>-•</sup> or HO•), acting as initiators and/or promoters in free radical chain reactions (Valdés et al., 2010).

A kinetic study of CIP direct and heterogeneous catalytic ozonation with multi-walled carbon nano-tubes supported manganese oxides (MnO<sub>2</sub>/MWCNT) as a catalyst has shown similar results, using Monte Carlo simulation, respect to the effect of catalyst load (Jalali, 2016). Another group of researchers has applied MnO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>/MWCNT in the catalytic ozonation of CIP (10 mg L<sup>-1</sup>) using different initial amount of MnO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>/MWCNT, at pH 7 and 25°C (Sui et al., 2012). Under such experimental conditions,

a positive effect on CIP degradation is attained when the highest dose of  $\text{MnO}_2/\text{MWCNT}$  is applied. A lower pH value shows to be more favourable for CIP degradation in the catalytic ozonation (Sui et al., 2012).

The efficiency of ozone treatment in the decontamination and regeneration of contaminated natural zeolite has also been evaluated (Ötoker and Akmeahmet, 2005). Kinetic experiments were performed using  $200 \text{ mg L}^{-1}$  of enrofloxacin solutions at pH values of 5, 7, and 10. It is claimed that a sufficient ozone concentration is able to decompose enrofloxacin adsorbed on natural zeolite, where enrofloxacin sorption interactions with natural zeolite are controlled by ionic functional groups resulting in ionic binding of the antibiotic and the zeolite (Ötoker and Akmeahmet, 2005). Catalytic ozonation in the removal of ibuprofen from water using ZSM-5 zeolites has been also investigated (Ikhlaq et al, 2014). Different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios were used under different pH conditions in the range between 3 and 13 (490 mL of water spiked with  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of ibuprofen, 5 g of catalyst, applying  $0.5 \text{ mg min}^{-1}$  of ozone flow rate, at  $20^\circ\text{C}$ ). Results indicated that ibuprofen shows higher adsorption on zeolites at pH 3 than at pH 7.2 and 13. Furthermore, adsorption capacity of zeolite resulted to be dependant of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio. Catalytic ozonation using ZSM-5 zeolites is effective at pH 3 and 7.2, with the highest activity observed in the case of Z25 zeolite. However, zeolites did not show any activity at pH 13. This may be due to the high concentration of  $\text{OH}^-$  ions that are responsible for the high rates of aqueous ozone decomposition at pH 13 (Ikhlaq et al, 2014). Moreover, some other results show that heterogeneous catalytic ozonation using natural zeolite increases methylene blue removal rate with respect to the single ozonation process (Valdés et al., 2010, 2012a, 2012b).

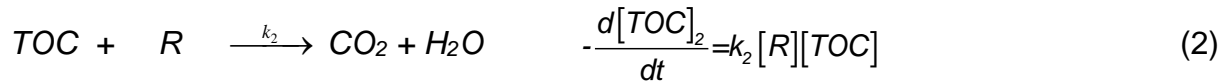
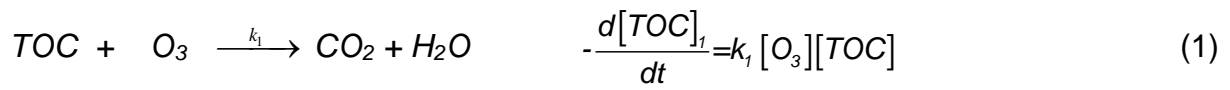
### **Kinetic modelling**

In this section, a kinetic model was developed taking into account a synergistic mechanism that combines adsorption and oxidation reactions at the zeolite–liquid interface and oxidation reactions in the bulk liquid phase. Similar approach has been proposed for cationic dye removal from contaminated waters using heterogeneous catalytic ozonation in the presence of natural zeolite, acid-treated natural zeolite and volcanic sand (Valdés et al., 2010, 2012a, 2012b).

Hence, catalytic ozonation of CIP oxidation by-products (represented here as TOC) in the presence of Fe/MFI zeolite might include both direct reaction of molecular ozone and

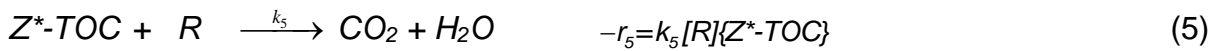
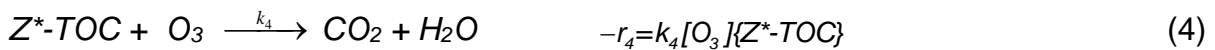
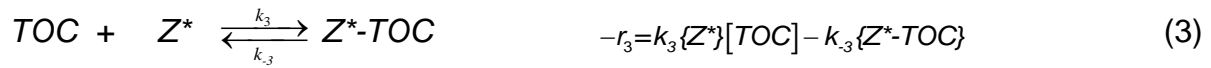
indirect reactions involving non-selective free radicals coming from ozone decomposition taking place in the bulk-liquid phase, adsorption of low molecular size CIP oxidation by-products at zeolite active sites and surface reactions of adsorbed complexes with molecular ozone and/or with free radicals. Assuming that the process rate is controlled by chemical reactions, ozonation of CIP oxidation by-products in the presence of Fe/MFI zeolite could be represented by a simplified and unbalanced reaction mechanism, comprising the two phases, as follows:

*Bulk-liquid phase reactions:*



where,  $[TOC]$ ,  $[O_3]$  and  $[R]$  represent the concentration of CIP oxidation by-products analytically measured as Total Organic Carbon, dissolved ozone, and ozone decomposition reactive species in water (eg.  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ ,  $O_3^{\bullet-}$ ,  $H_2O_2/HO_2^-$ ), respectively.

*Surface reactions at zeolite active sites ( $Z^*$ ):*



The overall rate of change of the surface complex concentration of CIP oxidation by-products  $\{Z^*-TOC\}$  could be expressed as follows:

$$\frac{d\{Z^*-TOC\}}{dt} = k_3 \{Z^*\} [TOC] - (k_{-3} + k_4 [O_3] + k_5 [R]) \{Z^*-TOC\} \quad (6)$$

where  $\{Z^*\}$  and  $\{Z^*-TOC\}$  stand for surface concentration of zeolite active surface sites and surface complex of CIP oxidation by-products, respectively.  $k_1, k_2, k_3, k_{-3}, k_{-3}, k_4, k_5$  denote rate constants of homogeneous reaction between CIP oxidation by-products and ozone ( $M^{-1} s^{-1}$ ), homogeneous reaction between CIP oxidation by-products and radicals

generated by ozone decomposition ( $M^{-1} s^{-1}$ ), forward rate constant of surface complex formation of CIP oxidation by-products ( $M^{-1} s^{-1}$ ), reverse rate constant of surface complex formation of CIP oxidation by-products ( $M^{-1} s^{-1}$ ), surface reaction rate constant between CIP oxidation by-products and ozone ( $M^{-1} s^{-1}$ ), surface reaction rate constant between CIP oxidation by-products and radicals generated by ozone decomposition ( $M^{-1} s^{-1}$ ) respectively.

Applying the kinetic modelling recently proposed by Valdés and co-workers (Valdés et al., 2012a, 2012b) the overall rate expression of catalytic ozonation of CIP oxidation by-products using ZSM-5 zeolite doped with iron oxide nanoparticles, could be represented as a sum of bulk-liquid and surface reactions at zeolite active sites:

$$-r_{overall} = r_{bulk} + r_{surface} = (k_{bulk} + k_{surface} \{Z^*\}) [TOC] \quad (7)$$

Integrating, with initial conditions  $[TOC]_t = [TOC]_0$  leads to:

$$\ln \frac{[TOC]_t}{[TOC]_0} = -k_{overall} t \quad (8)$$

$$\text{with, } k_{overall} = k_{bulk} + k_{surface} \{Z^*\} \quad (9)$$

where,  $r_{bulk}$ , and  $r_{surface}$  are removal rates of CIP oxidation by-products in the bulk-liquid phase and at the active sites of zeolite surface, respectively.  $k_{bulk}$  and  $k_{surface}$  represent pseudo-first-order rate constant of ozonation reactions taking place in the bulk-liquid phase and pseudo-second-order rate constant of the degradation of CIP oxidation by-products due to surface ozonation reactions, respectively.  $[TOC]_t$  and  $[TOC]_0$  are the concentration of CIP oxidation by-products globally determined as Total Organic Carbon at any time  $t$  and time zero, respectively. Such kinetic model is limited in this study to describe catalytic ozonation of CIP oxidation by-products using ZSM-5 zeolite doped with iron oxide nanoparticles without mass transfer limitations.

The contribution of surface and bulk-liquid phase reactions to the catalytic ozonation of CIP oxidation by-products using Fe/MFI zeolite are estimated using Eq. (9), at pH 3. A series of experimental runs were performed with different zeolite concentration (see Fig. 5) and pseudo-first-order rate constants of overall oxidation reactions of CIP by-products,  $k_{overall}$ , were obtained from initial rate data.



Fig. 5 illustrates the results of plotting the estimated  $k_{overall}$  values as a function of zeolite concentration. Thus, the value of the pseudo-second-order rate constant of the degradation of CIP oxidation by-products due to surface ozonation reactions, ( $k_{surface} = 0.0468 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ) and pseudo-first-order rate constant of ozonation reactions taking place in the bulk-liquid phase ( $k_{bulk} = 0.4129 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) are obtained from the line slope and the intercept of the line with “Y” axis, respectively.

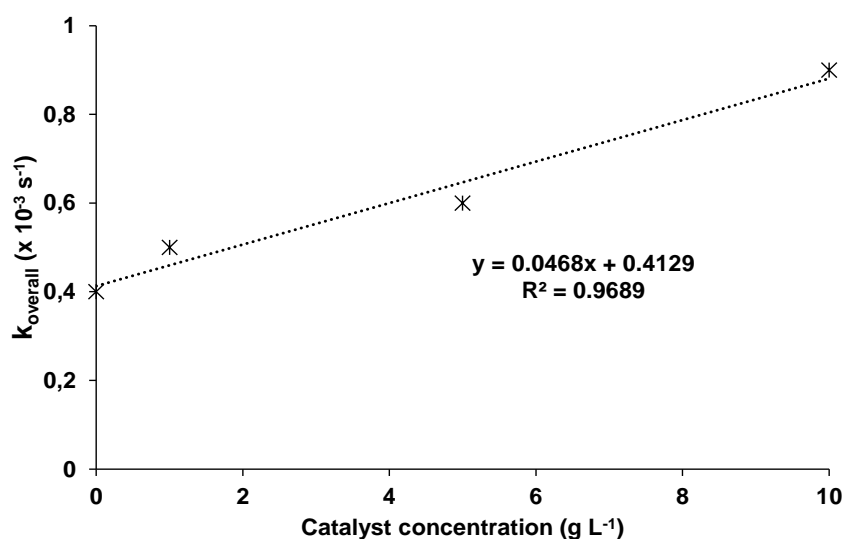


Fig 5. Variation of pseudo-first-order rate constants of over-all reactions of CIP oxidation by-products ( $k_{overall}$ ) as a function of zeolite concentration. Experimental conditions: 0.7 L of an aqueous solution of CIP with  $100 \text{ mg L}^{-1}$  of initial concentration, continuous inlet flow of ozone ( $30 \text{ L h}^{-1}$ ,  $48 \text{ gO}_3 \text{ m}^{-3}$ ) at pH 3 and  $30^\circ\text{C}$ .

Fe/MFI zeolite not only offers a contact surface for the adsorption and oxidation of CIP oxidation by-products but also takes part in aqueous ozone decomposition. Active surface sites of Fe/MFI zeolite could contribute to ozone decomposition, acting as initiators and/or promoters of radical chain reactions. Ozone could be adsorbed and decomposed at acidic sites of Fe/MFI zeolite such as acidic OH groups (Brønsted acid centres), “true” Lewis sites (aluminium-containing extra-framework species), generating surface radicals (Ni and Chen, 2001; Einaga and Futamura, 2005; Kwong et al., 2008; Valdés et al., 2012a, 2012b) that react with adsorbed CIP oxidation by-products. A radical chain reaction continues in the bulk liquid phase leading to the formation of an ozonide anion,  $\text{O}_3^{\cdot -}$ , by the transfers of an electron from  $\text{O}_2^{\cdot -}$  to another ozone molecule, which is the chain

reaction promoter and produces HO<sup>•</sup> radicals, contributing to organic oxidation in the liquid phase (Valdés et al., 2012a).

### **Influence of treatment process on effluent's mineralisation and biodegradability**

Table 4 shows experimental results of TOC and BOD<sub>5</sub> analyses after different sequential treatment processes using real wastewater spiked with CIP and adjusted to pH 3. As it can be observed in Table 4, BOD<sub>5</sub> value increases when CIP is added, being CIP the major organic compound in this matrix.

Table 4. Variation of mineralisation and biodegradability indicators after each treatment process, using real wastewater spiked with 100 mg L<sup>-1</sup> of CIP.

Treatment/time	TOC (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	TOC removal (%)	BOD <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	BOD <sub>5</sub> removal (%)
Effluent	76	-	110	
Single ozonation of CIP (15 min)	41	46	<2	>98
Single flash ozonation of CIP (5 min)- followed by the adsorption of CIP oxidation by-products onto Fe/MFI (1g L <sup>-1</sup> ) (15 min)	48	36	6	94
Single flash ozonation (5 min)-followed by heterogeneous catalytic ozonation with Fe/MFI (1g L <sup>-1</sup> ) (15 min)	36	52	<2	98

Each sequential treatment process reduces the value of BDO<sub>5</sub> from 110 to less than 2 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> after 15 min. When wastewater sample is ozonated during 5 min and then adsorption onto the zeolite takes place, the BOD<sub>5</sub> is slightly superior with 6 mg L<sup>-1</sup> compared to the other treatments. In the experiments, TOC is reduced from 41 to 36 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> when single flash ozonation (5 min)-followed by heterogeneous catalytic ozonation (15 min) is applied compared to single ozonation (15 min) corresponding in both cases to the reduction of the BOD<sub>5</sub> compared to the initial BOD<sub>5</sub> of the effluent. These experiments display in a better way the results than those obtained without matrix effect. It is well known, that the stability of ozone is mainly determined by its reaction with organic matter, carbonates and bicarbonates normally presented in water. They could act as inhibitors or radicals scavengers, prolonging the lifetime of ozone at typical pH values of wastewater (pH ≤ 8.5) (von Sonntag and von Gunten, 2012).

## Conclusions

Results presented here demonstrate that single ozonation treatment can easily oxidize CIP molecules; however, low TOC removal is obtained due to the generation of refractory CIP oxidation by-products. An improvement in the mineralisation rate is achieved when heterogeneous catalytic ozonation is applied, using ZSM-5 zeolite doped with iron oxide. An increase on TOC removal rate occurs, from 13% for single oxidation to 42% for catalytic oxidation. A new sequential process is proposed in order to improve the efficiency of the mineralisation. In a first step, a single flash ozonation breaks down ciprofloxacin molecules. Then, a catalytic ozonation step promoted by Fe/ZSM-5 zeolite leads to a noticeable enhancement on the efficiency, achieving up to 50% of TOC elimination after 40 minutes of heterogeneous catalytic ozonation. In this heterogeneous system, the elimination of CIP oxidation by-products could be described by a synergistic mechanism that combines adsorption and oxidation reactions at the zeolite–liquid interface and oxidation reactions in the bulk liquid phase. A sequential process of two-steps, conformed by flash ozonation followed by catalytic ozonation, could be a hopeful advanced oxidation process for the removal of non-biodegradable complex molecules with a high molecular mass and size.

## References

- Aboussaoud W, Manero MH, Pic JS, Debellefontaine H (2014) Combined Ozonation Using Alumino Silica Materials for the Removal of 2,4 dimethylphenol from Water Ozone Sci Eng 36:221-228.
- Adityosulindro S, Barthe L, González-Labrada K, Jáuregui-Haza UJ, Delmas H, Julcour C (2017) Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste) water. Ultrason Sonochem 39:889-896.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catal Today 53:51-59.
- Andreu V, Gimeno-García E, Pascual JA, Vazquez-Roig P, Picó Y (2016) Presence of pharmaceuticals and heavy metals in the waters of a Mediterranean coastal wetland: Potential interactions and the influence of the environment. Sci Total Environ 540:278-286.

Beltran FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R (2005) Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water Res* 46:3553–3564.

Chávez AM, Rey A, Beltrán FJ, Álvarez PM (2016) Solar photo-ozonation: A novel treatment method for the degradation of water pollutants. *J Hazard Mater* 317:36-43.

Chen A, Ma X and Sun H (2008) Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. *J Hazard Mater* 156:568-575.

De Witte B, Dewulf J, Demeestere K, De Ruyck M, Van Langenhove H (2007) Critical points in the analysis of ciprofloxacin by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 1140:126-130.

Einaga H, Futamura S (2005) Oxidation behavior of cyclohexane on alumina-supported manganese oxides with ozone. *Appl Catal B* 60:49-55.

González Olmos R, Holzer F, Kopinke FD, Georgi A (2011) Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. *Appl Catal A* 398:44-53.

Graham DW, Olivares-Rieumont S, Knapp CW, Lima L, Werner D, Bowen E (2011) Antibiotic resistance gene abundances associated with waste discharges to the Almendares River near Havana, Cuba. *Environ Sci Technol* 45:418-424.

Gomes JF, Quinta-Ferreira ME, Costa R, Quinta-Ferreira RM, Martins RC (2018) Paraben degradation using catalytic ozonation over volcanic rocks. *Environ Sci Pollut* 25: 7346-7357.

Gomes JF, Costa R, Quinta-Ferreira RM, Martins RC (2017) Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Sci. Total Environ* 586: 265-283.

Hoigné J (1998) Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. *Quality and treatment of drinking water II*, Springer: 83-141.

Hughes SR, Kay P, Brown LE (2012) Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environ Sci Technol* 47:661-677.

Ikhtlaq A, Brown DR, Kasprzyk-Hordern B (2015) Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina. *Appl. Catal B Environ* 165:408-418.

Jalali, HM (2016) Kinetic study of antibiotic ciprofloxacin ozonation by MWCNT/MnO<sub>2</sub> using Monte Carlo simulation. *Mater Sci Eng C: C* 59:924-929.

Kasprzyk-Hordern B, Zi\_Olek M, Nawrocki, J (2003) Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl Catal B Environ* 46: 639-669.

Knapp CW, Lima L, Olivares-Rieumont S, Bowen E, Werner D, Graham DW (2012) Seasonal variations in antibiotic resistance gene transport in the Almendares River, Havana, Cuba. *Front Microbiol* 3:396.

Kümmerer K (2003) Significance of antibiotics in the environment. *J Antimicrob Chemother* 52:5-7.

Kümmerer K, Al-Ahmad A, Mersch-Sundermann V (2000) Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere* 40:701-710.

Kwong C, Chao CY, Hui K, Wan M (2008) Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. *Atmos Environ* 42:2300-2311.

Larsson DJ (2014) Antibiotics in the environment. *Upsala J Medical Sci* 119:108-112.

Lastre-Acosta AM, Cruz-González G, Nuevas-Paz L, Jáuregui-Haza UJ, Teixeira AC (2015) Ultrasonic degradation of sulfadiazine in aqueous solutions. *Environ Sci Pollut* 22:918-925.

Legube B, Leitner NKV (1999) Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today* 53:61-72.

Li X, Wang W, Dou J, Gao J, Chen S, Quan X, Zhao H (2016) Dynamic adsorption of ciprofloxacin on carbon nanofibers: Quantitative measurement by in situ fluorescence. *J Water Process Eng* 9:14-20.

Lin CE, Deng YJ, Liao WS, Sun SW, Lin WY, Chen CC (2004) Electrophoretic behavior and pK<sub>a</sub> determination of quinolones with a piperazinyl substituent by capillary zone electrophoresis. *J Chromatogr A* 1051:283-290.

Liu Ch, Nanaboina V, Korshin GV, Jiang W (2012) Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater. *Water Res* 46:5235-5246.

Martins RC, Ramos CM, Quinta-Ferreira RM (2014) Low-cost catalysts to enhance ozone action on the depuration of olive mill wastewaters. *Ind Eng Chem Res* 53: 15357-15368

Merle T, Pic JS, Manero MH, Mathe S, Debellefontaine H (2010) Influence of activated carbons on the kinetics and mechanisms of aromatic molecules ozonation, *Catal Today* 151:166–172.

Martínez JL (2008) Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. *Sci* 321:365-367.

Monteiro MA, Spisso BF, dos Santos JRMP, da Costa RP, Ferreira RG, Pereira MU, da Silva Miranda T, de Andrade BRG, d'Avila LA (2016) Occurrence of antimicrobials in river water samples from rural region of the State of Rio de Janeiro, Brazil. *J Environ Prot* 7:230-241.

Ni C, Chen J (2001) Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst. *Water Sci Technol* 43:213-220.

Nowara A, Burhenne J, Spiteller M (1997) Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals. *J Agri Food Chem* 45:1459-1463.

Oller I, Malato S, Sánchez Pérez, JA (2011) Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination A review. *Sci Total Environ* 409:4141-4166.

Ötker HM, Akmehmet-Balcioğlu I (2005) Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *J Hazard Mater* 122:251-258.

Ou Hs, Ye Js, Ma S, Wei Ch, Gao Ny, He Jz (2016) Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity. *Chem Eng J* 289:391-401.

Padhye LP, Yao H, Kung'u FT, Huang CH (2014) Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water Res* 51:266-276.

Pearce H (1975) Zeolite molecular sieves-structure, chemistry and use: by DA Breck, Wiley-Interscience, Elsevier.

Reungoat J, Pic JS, Manero MH, Debellefontaine H (2010) Oxidation of nitrobenzene by ozone in the presence of faujasite zeolite in a continuous flow gas-liquid-solid reactor. *Water Sci and Technol* 62:1076-1083.

Rivera Utrilla JM, Sánchez Polo MÁ, Ferro García G, Prados J, Ocampo Pérez R (2013) Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93:1268-1287.

Sadhwani JJ, El Kori AN, Melian Martel N, Del Rio Gamero B (2018) Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. *Journal of Environmental Management* 217: 337-345.

Sayed M, Ismail M, Khan S, Tabassum S, Khan HM (2016) Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways. *Environ Technol* 37:590-602.

Stewart JJ (2012) Mopac 2012. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.

Stumm W, Morgan JJ (1996) Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, John Wiley & Sons.

Sui MS, Xing L, Sheng SH, and Guo H. (2012) Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *J Hazard Mater* 227:227-236.

Tay KS, Madehi N (2015) Ozonation of ofloxacin in water: by-products, degradation pathway and ecotoxicity assessment. *Sci Total Environ* 520:23-31.

Valdés H, Zaror CA (2006) Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: kinetic approach. *Chemosphere* 65: 1131-1136.

Valdés H, Tardón RF, Zaror CA (2009) Methylene blue removal from contaminated waters using O<sub>3</sub>, natural zeolite, and O<sub>3</sub>/zeolite. *Water Sci. Technol.* 60: 1419-1424.

Valdés H, Tardón RF, Zaror CA (2010) Effect of zeolite chemical surface properties on catalytic ozonation of methylene blue contaminated waters. *Ozone Sci Eng* 32:344-348.

Valdés H, Tardón RF, Zaror CA (2012a) Methylene blue removal from contaminated waters using heterogeneous catalytic ozonation promoted by natural zeolite: mechanism and kinetic approach. *Environ Technol* 33:1895-1903.

Valdés H, Tardón RF, Zaror CA (2012b) Role of surface hydroxyl groups of acid-treated natural zeolite on the heterogeneous catalytic ozonation of methylene blue contaminated waters. *Chem Eng J* 211:388-395.

Velichkova FA, Delmas H, Julcour C, Koumanova B (2017) Heterogeneous fenton and photo - fenton oxidation for paracetamol removal using iron containing ZSM - 5 zeolite as catalyst. *AIChE Journal* 63:669-679.

Velichkova FA (2014) Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (Toulouse).

Vittenet J, Aboussaoud W, Mendret J, Pic JS, Debellefontaine H, Lesage N, Faucher K, Manero MH, Thibault-Starzyk F, Leclerc H (2015) Catalytic ozonation with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to enhance the degradation of refractory organics in water. *Appl Catal A* 504:519-532.

Vittenet J, Rodriguez J, Petit E, Cot D, Mendret J, Galarneau A, Brosillon S (2014) Removal of 2, 4-dimethylphenol pollutant in water by ozonation catalyzed by SOD, LTA, FAU-X zeolites particles obtained by pseudomorphic transformation (binderless). *Microporous Mesoporous Mater* 189:200-209.

Von Sonntag C, von Gunten U (2012) Chemistry of ozone in water and wastewater treatment. IWA publishing.

Yang Z, Xu X, Dai M, Wang L, Shi X, Guo R (2017) Accelerated ciprofloxacin biodegradation in the presence of magnetite nanoparticles. *Chemosphere* 188:168-173.



## Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono-Fenton process at high frequency

### Abstract

Emerging pollutants such as pharmaceuticals have been focusing international attention for a few decades. Ciprofloxacin (CIP) is a common drug that is widely found in hospital and wastewater treatment plants effluents, as well as in rivers. In this work, the feasibility of CIP degradation by ultrasound process at high frequency is discussed: sonolysis, sonolysis with hydrogen peroxide and sono-Fenton are evaluated. The needed amount of hydrogen peroxide and ferrous ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) were optimized using response surface methodology. Best results were obtained with the sono-Fenton process resulting in a total pharmaceutical degradation within 15 minutes and a mineralization greater than 60% after one hour. Optimal conditions were tested on a real matrix from a municipal wastewater treatment plant. Even if the degradation of the pollutants by sono-Fenton was hampered, the removal efficiency of both CIP and total organic carbon (TOC) is interesting as an increase of the biodegradability of the wastewater is found. These results show that sono-Fenton oxidation can be a promising pre-treatment process for pharmaceutical-containing wastewaters.

**Keywords:** Advanced oxidation processes, pharmaceuticals, optimization, sono-Fenton, ultrasound, wastewater treatment

### Introduction

The use of thousands of tons of pharmaceuticals to treat human and animal illnesses, but also in farming and aquaculture has become a serious problem for environment and human health. <sup>[1-4]</sup> They could be toxic to aquatic life when released in the environment <sup>[5-9]</sup>, even at very low concentrations (parts-per-trillion to parts-per-billion) in aquatic systems. <sup>[10, 11]</sup> Depending on the drugs, up to 95% of the administered dose can be excreted unchanged or as active metabolites and enter the environment altering rivers, lakes and groundwater. <sup>[1-4,12]</sup> Most drugs are designed so that they keep their chemical structure long enough to exert their therapeutic effect. This property, combined with their continuous input into the ecosystem, may enable them to persist for an extended period of time. <sup>[13]</sup> Antibiotics are of particular concern because their presence in natural waters could contribute to the rise of antibiotic resistance in microorganisms. <sup>[14-19]</sup>

Fluoroquinolones are a group of antibiotics widely used in human and animal therapy. Among them, ciprofloxacin (1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-ylquinoline-3-carboxylic acid, CIP) is a non-biodegradable antibiotic that has been detected in wastewater treatment plant effluents in concentrations from  $5.6 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $6.5 \text{mg L}^{-1}$ .<sup>[21, 22]</sup> The molecular structure of CIP is shown in figure 1.

Conventional wastewater treatment processes such as biological degradation or adsorption have been verified to be ineffective for the removal of most of antibiotics.<sup>[17, 20]</sup> In recent years, a considerable interest has been shown in the development and application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for the treatment of pharmaceutical contaminants in water.<sup>[7, 23]</sup> Several techniques such as ozonation, photocatalysis or UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> have been the focus of a great deal of research. More recently, ultrasonic irradiation has received significant attention thanks to its ability to promote fast degradation of environmental pollutants in water.<sup>[24, 25]</sup> The mechanism of sonolysis is based on cavitation, which is the formation, growth, and sudden collapse of bubbles in liquids. The collapse of these bubbles leads to extremely high local temperatures and pressures. These localized hot spots were estimated to have temperatures of roughly 5200 K, pressures of about 500 atm and lifetimes of a few microseconds.<sup>[26-28]</sup> Two possible degradation routes are usually proposed. First, the contaminant can undergo thermal degradation inside the cavity and in the interfacial region (cavity–liquid). Second, formed free radicals (mainly HO<sup>•</sup>), can react with the contaminant in the interfacial region or in the bulk solution.<sup>[29]</sup> This route allows sonolysis to be considered as an AOP. High frequency ultrasound (US) generally raises the amounts of free radicals because there are more cavitation events which subsequently lead to an increase of contaminant degradation. However, an optimum frequency maximizes the degradation rate of pollutant. The same phenomenon occurs with the ultrasound power. An increase of ultrasound power could improve the degradation of pollutants; the rates of degradations may decrease with further increase in power that is beyond its optimum value due to bubble cloud formation on the ultrasonic probe surface.<sup>[30]</sup> The addition of strong oxidants such as hydrogen peroxide or Fenton reagent to sonolysis can be used to improve the biodegradability of a real pharmaceutical wastewater.<sup>[23, 31, 32]</sup>

There are not many previous studies concerning the sonolysis of CIP and its combination with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the Fenton reagent. The influence of operational parameters in the sonolysis on CIP degradation and CIP initial concentration was studied by De Bel and

collaborators. [33] Xiao et al. [11] studied the role of matrix organic compounds on the sonolysis of CIP in aqueous solutions. The effective destruction of CIP at the frequencies of 20 and 620 kHz has been proven. It was also demonstrated that a larger size and lower concentration of matrix organics in water have a smaller impact on the CIP degradation as compared to a smaller size and higher concentration of matrix organics. [11] A report on ultrasound assisted Laccase catalysed degradation of CIP at low frequency, 22 kHz, showed a maximum degradation of 51% at 0.02% (wt v<sup>-1</sup>) enzyme loading. As compared to conventional method, this technique not only increases CIP degradation rate but also reduces degradation time. [34] Moreover, it was observed that pH affected the ultrasonic degradation rate of aqueous CIP solution. [35]

In previous studies, Quesada et al. [30] showed that the integration of AOPs with the use of oxidants such as hydrogen peroxide and Fenton's reagent improved the degradability of pharmaceutical pollutants in water. They reported the use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as radical promoter on the sono-degradation of paracetamol and levodopa. It has been also reported that the Fenton chemistry combined with the ultrasound treatment remarkably enhanced sulfadiazine [36] and paracetamol [32] degradation when concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> are optimized.

In this study, the application of sonolysis for the degradation of CIP in water is examined. The intensification of the oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the Fenton reagent under acidic conditions on the CIP degradation rate is studied. Moreover, hydrogen peroxide concentration and relation between  $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+})$  in sono-Fenton process are optimized using surface response methodology (SRM). In addition, best sono-Fenton conditions were evaluated on a real matrix from a municipal wastewater treatment plant (WWTP).

## Materials and Methods

### Reagents

All solutions were prepared by dissolving CIP (Sigma-Aldrich, 99%) in distilled water. The pH adjustment was carried out using 1 M solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, which was prepared with concentrated sulfuric acid (95–97% purity) from Sigma-Aldrich. For high-performance liquid chromatography (HPLC) analysis, acetonitrile (HPLC quality) and o-phosphoric acid (85%) from Merck and Fisher, respectively, were used. The other chemicals employed were FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (99.5%), potassium iodide (99.5%), sodium hydroxide

(99%) and sodium sulfite (98%) obtained from Sigma-Aldrich, and hydrogen peroxide (30% wt v<sup>-1</sup>), from Fluka.

### **Sonication experiments**

An US multifrequency generator (Meinhardt Ultraschall technik) operating in continuous mode at frequencies of 580 and 862 kHz and variable electric power output was connected to a stainless steel transducer (E 805/T/M,  $\varnothing$  40 mm) for the sonication experiments. Due to the limits of the apparatus frequency range, frequencies below 580 kHz were not used. Actual power dissipated into the liquid was measured by the standard calorimetric method according to procedures detailed in other studies. [26, 27] Reactions were performed in a 0.5 L cylindrical glass reaction vessel (internal  $\varnothing$  75 mm) with the transducer placed at the bottom of the vessel in direct contact with the solution, at a depth of 57 mm from the liquid surface. Cooling of the reaction mixture was achieved by circulating water through the vessel jacket, to maintain an average temperature of  $30\pm 1^\circ\text{C}$ , monitored by a thermometer immersed in the solution. The experimental set-up is shown in figure 2. Solution pH was adjusted to the initial value (pH 3), but not controlled over reaction time due to the particularities of the reactor. All US experiments were performed with 250 mL of aqueous solutions containing CIP at  $100\text{ mg L}^{-1}$ . Sono-Fenton experiments were carried out with a relation of concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  between 2-6.

The best conditions obtained for the sono-Fenton experiment were tested in a real matrix. Influent samples were collected from WWTP "María del Carmen", in Boyeros, Havana City, Cuba, (W 82.40; N 23.04). Samples were collected in 2.5 L amber glass bottles and transferred from the WWTP to our laboratory in cooled box and then kept refrigerated ( $+4^\circ\text{C}$ ). Wastewater samples were filtered after reaching room temperature using medium density cellulose filter. The samples were then acidified to pH 3 by adding  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The wastewater was characterized by Standard Method for the examination of water and wastewater. [37] In all experiments, liquid samples periodically were drawn from the reaction vessel for chemical analyses; the total volume withdrawn during a single experiment was less than 6% of the total reacting volume. A solution containing KI,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , and NaOH (each 0.1 M) was used to quench the reaction in the samples when  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the Fenton reagent were used. The obtained precipitate was removed on a  $0.45\ \mu\text{m}$  RC syringe filter prior to chemical analyses.

## Chemical analysis

An HPLC system (SHIMADZU Prominence High Pressure model), involving a two solvent delivery pump, UV/VIS diode array detector (SHIMADZU SPD-M20A model) and an autosampler was used to follow the concentration-time profiles of CIP. The antibiotic was analyzed at 40°C using a RP18 column (Super Sphere 100 model, 250 mm×4.6 mm; 5 µm) with acetonitrile/ acidified water 13/87% (v/v) at 1.5 mL min<sup>-1</sup> as the mobile phase. The injection volume was 20 µL, and detection was set at 278 nm. The CIP retention time was about 9 min. The calibration curve ( $R^2= 0.999$ ) was obtained from external standards prepared with known concentrations of the target compound.

A total organic carbon (TOC) analysis was performed using a TOC-LCPN Shimadzu analyzer equipped with a non-dispersive infrared detector. The injection volume was 50 µL. The combustion reaction was achieved in a quartz pipe at 680 °C with a regular platinum catalyst. The carried flow was oxygen at 150 mL min<sup>-1</sup>.

Degradation experiments were performed at an initial CIP concentration of 100 mg L<sup>-1</sup>, 30°C, pH 3, and frequencies of 580 and 862 kHz and at three different ultrasonic powers. The degradation of CIP by the US-process, D, is defined by Equation 1.

$$D(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (1)$$

where  $C_0$  represents the initial concentration of CIP and C is the concentration of CIP at time t. The mineralization (M) of CIP in the US-process, based on TOC concentration, was calculated by Equation 2.

$$M(\%) = \frac{TOC_0 - TOC}{TOC_0} * 100 \quad (2)$$

where  $TOC_0$  represents the initial concentration of the total organic carbon and TOC is the concentration of total organic carbon at time t.

For checking the reproducibility of the evaluated processes, some experiments were triplicated. The observed relative error was less than 5% for CIP concentration and TOC.

## Results and discussion

### Influence of ultrasonic frequency and power

The most important parameters in the sonolysis process are ultrasound power and frequency. The sonochemical degradation of CIP at different powers was investigated using a 2x3 experimental design (Table 1), for two ultrasonic frequencies: 580 and 862 kHz. Figure 3 shows the influence of ultrasonic frequency and power on CIP degradation and mineralization at 100 mg L<sup>-1</sup> initial concentration, 30°C and pH 3. The best mineralization and degradation correspond to the highest power for both studied values of frequency. Figure 3 shows that the highest efficiency on CIP degradation after 120 min was obtained at 580 kHz.

US power affects the cavitation activity and has a significant influence on TOC removal (22%) mainly at the lowest frequency. In these experimental conditions, the initial removal rates increased with the power. Similar results were obtained for US degradation of levodopa and paracetamol at 574 and 860 kHz, but significantly lower removals, 66 and 67% respectively, at the highest frequency 1,134 kHz were reported. [30] De Bel et al. [33] found that the lowest frequency, 544 kHz, proved to be the most favorable on CIP degradation. The ultrasonic frequency significantly affects sonolysis due to both critical size and lifetime of cavitation bubbles, which consequently affects the number of cavitation bubbles, the violence of bubble collapse, and the HO<sup>•</sup> radical production. [11, 38, 39] Higher ultrasound frequencies are more effective for generating hydroxyl radicals owing to the rapid microbubble collapse. However, a maximum should not be overtaken to avoid affecting degradation rates and cavitation effects. there exists an optimum frequency beyond which negative effects of frequency on degradation rates are observed. At very high frequencies, the cavitation effect is affected. Actually, the rarefaction cycle of the sound wave produces a negative pressure, and the compression cycle occurs faster than the needed time for the microbubble to collapse. Therefore less HO<sup>•</sup> radicals are released.[39] Others authors have reported faster degradation of organic compounds at 200-600 kHz frequencies. [11, 39-42] In any case, the operating frequency must be optimized for the particular US-driven treatment process. However, due to the formation of highly hydrophilic by-products during the process, poor mineralization is usually observed using this process alone. [43]

Table 2 shows the pseudo first-order rate constant as function of US frequency and power. The degradation of CIP by the US-process is consistent with pseudo-first-order kinetics, as follows:

$$\frac{-dc}{dt} = kc; \ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (3)$$

De Bel et al. [33] found comparable results for CIP sono-degradation at 25°C as the production of HO• radicals was the highest at 544 kHz ( $k_1$  equal to 0.0067 min<sup>-1</sup>), in comparison with 801 kHz ( $k_1 = 0.0055$  min<sup>-1</sup>) and 1081 kHz ( $k_1 = 0.0018$  min<sup>-1</sup>).

Sonochemical reactions would be favored by an increase in US power at a fixed frequency. It is widely accepted that higher ultrasonic power input increases the frequency of cavitation, the number of active cavitation bubbles, the size of the individual bubbles, as well as the rate of generation and concentration of hydroxyl radicals. [44] During ultrasonic irradiation, two main reactions occur: (1) pyrolysis due to the high temperature and pressure in the gas phase, and (2) hydroxyl radical attack in the bubble-liquid interface and/or in the bulk liquid. Gas phase pyrolytic reactions are considered to play a minor role in the case of non-volatile solutes. According to its low volatility (Henry's law constant = -18.3 atm.m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> at 25°C [11]) and low water solubility (Log K<sub>ow</sub> = 0.28 [45]), it has been demonstrated that the attack of hydroxyl radicals on CIP molecules is the dominant reaction. [33, 35] Recent studies revealed the intensification of sonochemical degradation of levofloxacin at 20 kHz using carbon tetrachloride as a rate enhancer. [44] The formation of °Cl radicals will lead to a series of recombination reactions conducting to the formation of additional active species, such as HClO, Cl<sub>2</sub> and chlorine-containing radicals (Cl•, CCl<sub>3</sub>• and :CCl<sub>2</sub>), having strong oxidizing property, which will markedly accelerate the degradation of levofloxacin in aqueous solution. [44] It was reported [46] that improvement of US power had a positive effect on the degradation rate of the antibiotic, until an optimal power dissipation. Beyond this value, cavitation activity and pollutant degradation, are either slightly affected or decreases. This optimal power is dependent on the reactor configuration and on the particular system/pollutant.

The obtained values for pseudo first-order rate constant (Table 3) are in the range which have been previously reported by other authors for CIP degradation by several AOPs [33,

<sup>35, 47-49]</sup>. The highest pseudo first-order rate constant obtained in this work is comparable with the reported value by De Bell and collaborators. <sup>[33]</sup>

Two regression models were adjusted to evaluate the influence of both the frequency and ultrasonic power on the degradation and mineralization of CIP according to Equations 4 and 5. The regression and variance analysis for both models are shown in Tables 1S and 2S (supporting information). Figure 4 shows the response surface models of degradation (a) and mineralization (b) for 2x3 experimental design. It is observed that increasing power is favorable, in both cases. Both lineal models confirm that ultrasonic power is the most influent variable for both the degradation and mineralization rate (Eq. 4 and 5).

$$\text{deg} = -6.032 + 0.021 F - 0.004 F * P + 2.612 P + 0.039 P * P \quad R^2 = 99.73\% \quad (4)$$

$$\text{min} = -3.249 + 0.007 F - 0.002 F * P + 1.949 * P + 0.017P * P \quad R^2 = 99.49 \% \quad (5)$$

### **Intensification of CIP sono-degradation with the oxidant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a radical promoter**

Few reports about the combination of ultrasound with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the fluoroquinolones degradation have been found. <sup>[48]</sup> It is well documented in the literature that during aqueous sonolysis, hydroxyl radicals are produced and recombined into H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at the bubble-liquid interface and/or in the bulk liquid. <sup>[50, 51]</sup> In general, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is expected to promote degradation since it may be decomposed by US and/or react with H<sup>•</sup> generated by water sonolysis thus generating additional HO<sup>•</sup> according to Equations 6 and 7. <sup>[7, 52]</sup> For this reason, the degradation of organic compounds maybe increased by an increase of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dose. <sup>[53]</sup>



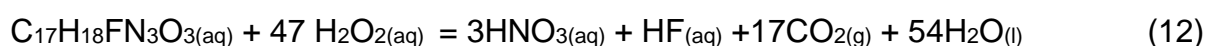
where US refers to the ultrasonic irradiation.

Hydroxyl radicals can (i) degrade organic compounds, (ii) react with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (especially when they are in large excess) forming less active species according to Equation 8 <sup>[36, 54, 55]</sup> (iii) or recombine with different radicals according to Equations 9-11. <sup>[56-58]</sup>





Then, another set of experiments was carried out in order to study the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition on CIP sonolysis. The stoichiometric amount of the required H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the complete oxidation of CIP in aqueous solution was calculated according to Equation 12:



After one hour of reaction under stoichiometric conditions, a low CIP degradation was found: 5.9% under silent conditions. The influence of the oxidant concentration on CIP degradation and mineralization was studied to better understand the phenomena. Experimental runs were conducted with different concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> corresponding to 0.5, 1, 5, 10, and 15 times the stoichiometric amount (Figure 5). No increase on the CIP degradation was not observed with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. This was verified by comparing the means of CIP degradation by Student test (for  $\alpha=0.05$ ). When ultrasound is applied without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> the degradation and mineralization (35.8% and 22.6% respectively) were similar to the results obtained for one time the stoichiometric amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (36.5% and 24.4% respectively), the highest values obtained when hydrogen peroxide was added. In some of the experiments, the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> showed a detrimental effect on US-driven CIP degradation in comparison to the performance of the ultrasound-driven process alone.

As previously stated here, despite the generation of hydroxyl radicals by its own sonolysis, the hydrogen peroxide can act as a hydroxyl radical scavenger, producing the much less reactive hydroperoxyl radicals (Eq. 8) or the hydroxyl radicals in excess will be recombined forming water or hydrogen peroxide (Eqs. 9-11). At pH 3, the addition of different stoichiometric amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> does not improve the CIP sonolysis process. Several authors reported this negative influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in organic pollutant sonodegradation. [36, 52] Manousaki et al. [52] studied the degradation of sodium dodecyl benzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation at 20 and 80 kHz and found a detrimental effect of hydrogen peroxide on the substrate degradation, besides the above-

mentioned scavenging effect: the pollutant removal occurred mainly in the interfacial region, and thus the beneficial effect of extra hydroxyl radicals (Eq. 7) would be of marginal importance, even close to the cavitation bubbles, due to the thermal decomposition of hydrogen peroxide molecules to oxygen and water. Although, other authors claim that the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has a positive effect on the degradation of various organic compounds. [30, 32, 48, 59-61] The presence of an optimal amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the sonochemical degradation of the target compounds can occur, but it is difficult to determine the optimal concentration for each compound. [59, 60, 62] It is because the experimental conditions varied widely and a very limited range of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations was used in most previous studies. [61] Under our experimental conditions, this optimum amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was not found.

### Optimization of sono-Fenton degradation of CIP

The combination of ultrasound with Fenton reagent is an alternative way to increase the generation of free radicals in the ultrasonic system. As previously said, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> can be generated during ultrasonic treatment thanks to the recombination of hydroxyl radicals. Therefore, the addition of an iron salt can initiate the Fenton reaction during the sonolysis at acidic conditions. This coupling of ultrasonic irradiation and Fenton oxidation (i) promotes faster pollutant conversion/mineralization due to higher generation of hydroxyl radicals according to Equations 6 and 13 [63]; (ii) improve mixing and contact between hydroxyl radicals and pollutant [46, 64], (iii) and enhanced regeneration of ferrous ions according to Equation 14 [65], in comparison with uneasy regeneration of Fe<sup>2+</sup> by conventional homogeneous Fenton reaction according to Equations 15 and 16.



Table 3 shows the results of ultrasonic degradation of CIP (initial concentration 100 mg L<sup>-1</sup>, F=580 kHz, P = 30.6 W, T = 30°C, pH= 3) at different concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> corresponding to a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio between 2 and 10, following a 3<sup>2</sup> factorial experimental design (rows 3-11). Sono-Fenton resulted, in all cases, in high CIP degradation (ten times more) within the first 15 min of treatment (higher than 89%) compared to the results obtained during sonolysis alone (row 1, 9.3% of degradation at

15 minutes and 17.4% of mineralization in one hour) and those obtained with the addition of hydrogen peroxide without  $Fe^{2+}$  (row 2, 9.5% of degradation at 15 minutes and 24.4% of mineralization in one hour).

An additional ultrasonic experiment was carried out, to evaluate the effect of adding only iron, using 2.37 mM of  $Fe^{2+}$  without additional amount of hydrogen peroxide. In this condition the CIP degradation at 15 minutes was 18.5%, higher than the value obtained in single sonication experiment but much lower than in the case of hydrogen peroxide was also added together with ferrous salt (98.4%, row 7 table 3). This result can be explained by the formation of hydrogen peroxide during sonication in water. However, it is known that the amount of generated  $H_2O_2$  is not significant comparing with those added as Fenton reagent. [66, 67]

The mineralization for sono-Fenton process was also higher than for ultrasonic oxidation alone (row 1 in Table 3) and for sonolysis with hydrogen peroxide (rows 2 in Table 3). The best mineralization was obtained when 14.2 mM of  $H_2O_2$  and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ratio 6 (row 7 in Table 3) were used. An additional experiment was carried out at the same conditions of row 7 (Table 3) without ultrasound (Fenton reaction). It can be seen, that at 15 min the degradation of sono-Fenton process was practically the same for both processes. With regard to the mineralization, sono-Fenton gave better results than Fenton process: for example at 60 min, the mineralization rate was 30 % higher for sono-Fenton than for Fenton alone (62 vs. 30.3). This result shows that ultrasonic radiation combined with Fenton reagent enhances the mineralization of aqueous solution.

A mathematical model describing the mineralization behavior at 60 min as function of  $H_2O_2$  concentration and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  concentration ratio is proposed as follows:

$$\begin{aligned} \min = & -13.2 + 3.12c(H_2O_2) + 13.86 \frac{c(H_2O_2)}{c(Fe^{2+})} - 0.09c(H_2O_2)^2 \\ & + 0.007c(H_2O_2) * \frac{c(H_2O_2)}{c(Fe^{2+})} - 1.18 \left[ \frac{c(H_2O_2)}{c(Fe^{2+})} \right]^2 \end{aligned} \quad (17)$$

The above model describes adequately the experiment with  $R^2 = 81.52\%$ , a standard error of estimation of 8.1 % and a mean absolute error of 3.9 %. The regression and variance analysis for the model are shown in Table 3S (supporting information). Figure 6 shows the response surface model of mineralization, where an optimum of mineralization of 56.78% is observed for hydrogen peroxide concentration of 18.5 mM (stoichiometry of

1.3) and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ratio of 6. This value of mineralization is higher than those obtained by several AOPs,  $\text{O}_3$  (30.5%), UV (18%), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (42%) and is of the same order of magnitude as UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (63.3%) reported by Bobu and collaborators. [68]

### **Influence of a real wastewater matrix on CIP removal**

The water treatment by AOPs can be affected by the presence of inorganic and organic components in the water matrix, significantly slowing the degradation of the target pollutants. [70-71] Several authors have reported the role of organic components on the sonochemical degradation of persistent contaminants that appears to be a complex task which need to be experimentally verified for different systems. [7, 72-77] On one hand, the presence of an organic matrix reduces the sonochemical degradation of target contaminants. [7, 72-74] On the other hand, the presence of organic matter did not affect the sonochemical degradation of methyl tert-butyl ether, [76] perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate. [77] In order to investigate the efficiency of sono-Fenton degradation of CIP in real application, some experiments with a real wastewater matrix (WW) were performed. In the case of Fenton chemistry, the presence of organic and inorganic compounds in WW may hamper this reaction by scavenging hydroxyl radicals and/or forming iron complex. [7, 78] A positive effect has also been reported, phenolic compounds that WW may contain could reduce ferric ion to ferrous ion and thus enhance Fenton reaction. [76]

Table 4 shows the physicochemical characteristics of the WW influent from the WWTP "María del Carmen" before (WW-01) and after addition of CIP at  $100 \text{ mgL}^{-1}$  and pH adjustment to 3 (WW-02). As CIP is the major organic compound in this matrix, biochemical oxygen demand ( $\text{BOD}_5$ ), chemical oxygen demand (COD) and TOC concentration increased when it was added. However, the  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  ratio decreased from 0.33 to 0.21 showing a decrease in the biodegradability of CIP-dopped matrix WW-02. De Bel et al. experimentally demonstrated the low degradability of the  $15 \text{ mgL}^{-1}$  CIP aqueous solution with  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  ratio of only 0.06. [35] The suspended solid concentration in WW-02 also decreased, due to the solubility of some solids with pH decreasing. The real matrix was treated by the sono-Fenton process. Two different series of experiments were carried out: (i) at the best conditions obtained during CIP degradation in aqueous solution ( $14.2 \text{ mM H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ratio of 6), (ii) recalculating the amount of hydrogen peroxide to be added, taking into account the increase of COD to kept the

same  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$  ratio than in the study with the synthetic solution (31.8 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ratio of 6).

Figure 7 shows the CIP degradation and mineralization ( $[\text{CIP}]_0$ : 100 mg L<sup>-1</sup>, T: 30°C,  $\text{pH}_0=3$ ) by sono-Fenton process in a real WW matrix for both series of experiments. The degradation and mineralization of CIP are higher when higher concentration of hydrogen peroxide is used. Nevertheless, even at this condition in a real matrix WW-02, degradation of both CIP and TOC by sono-Fenton is significantly hampered in WW. The degradation of CIP at 15 min and mineralization at 60 min are less important in real conditions (13.6% and 18.9%), than for synthetic water. This result shows the inhibition of CIP degradation and mineralization in a real WW matrix, as reported before for the sonolysis of CIP and other persistent pollutants in different organic matrices. [7, 70-72]

Although the sonochemical degradation of CIP is less efficient for the real matrix, the pollutant degradation and mineralization is still quite adequate: 97.1% of CIP degradation is reached after 60 min (Fig. 7), which practically guarantees the complete elimination of the antibiotic from WW. This is an important environmental issue in the fight against antibiotic resistance in natural systems. On the other hand, in the best cases, the  $\text{BOD}_5$  removal was 14.2% (Table 4), the COD and TOC removal were higher than 50% and  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  ratio increased from 0.21 to 0.36, showing an increase of biodegradability. [35] This result is very promising because it opens the perspective of using ultrasound and sono-Fenton as pretreatment of biological process in a WWTP for eliminating persistent organic pollutants.

## Conclusions

High frequency ultrasound guarantees the degradation of the antibiotic CIP following pseudo first-order reaction kinetics. It was verified that the ultrasonic power has a greater influence on CIP degradation than the frequency, at the studied values, in this field of investigation. Higher CIP percent removals and removal rates are observed for the lowest studied operating frequency (580 kHz) and higher ultrasonic power. Practically the total degradation of pharmaceutical was obtained in 15 min for all studied concentrations of hydrogen peroxide and ferrum salt.

The addition of hydrogen peroxide, as radical promoter, does not markedly improve the sonolysis process in the range of operating studied conditions. In contrast, CIP degradation and mineralization are highly improved in the case of the US/Fenton system.

The optimal conditions of sono-Fenton process are 14.2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio of 6, ensuring at least a 60% mineralization rate. The degradation of both CIP and TOC by sono-Fenton was significantly hampered in a real waste water matrix. However, the pollutant degradation, COD and TOC removals can be considered as efficient in the real matrix, with an increase of the biodegradability of the wastewater. These results show that sono-Fenton oxidation can be considered as a promising pretreatment process for wastewater containing pharmaceutical compounds.

## References

- [1] Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M. Á.; Prados-Joya, G.; Ocampo-Pérez, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. **2013**, 93, 1268-1287.
- [2]. Padhye, L. P.; Yao, H.; Kung'u, Francis T.; Huang, Ch.H.; Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water Res.* **2014**, 51, 266-276.
- [3]. Andreu, V.; Gimeno García, E.; Pascual, J. A.; Vazquez-Roig, P.; Picó, Y. Presence of pharmaceuticals and heavy metals in the waters of a Mediterranean coastal wetland: Potential interactions and the influence of the environment. *Sci. Total Environ.* **2016**, 540, 278-286.
- [4] Alves Monteiro, M.; Ferraz Spisso, B.; dos Santos, Rodrigues Martins Pastor J.; da Pinto Costa, R.; Gomes Ferreira, R.; Ulberg Pereira, M.; da Silva Miranda, T.; de Rodrigues Geraldino de Andrade, B.; d'Avila, L. A. Occurrence of antimicrobials in river water samples from rural region of the State of Rio de Janeiro, Brazil. *J. Environ. Protect.* **2016**, 7, 230-241.
- [5] Lloret, L.; Eibes, G.; Lú Chau, T. A.; Moreira, M. T.; Feijoo, G.; Lema, J. M. Laccase-catalyzed degradation of anti-inflammatories and estrogens. *Biochem. Eng. J.* **2010**, 51, 124-131.
- [6] Santos, L. H.; Araújo, A. N.; Fachini, A.; Pena, A.; Delerue Matos, C.; Montenegro, M. C. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 175, 45-95.

- [7] Ziyilan, A.; Ince N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 187, 24-36.
- [8] Taylor, D.; Senac, T. Human pharmaceutical products in the environment—The “problem” in perspective. *Chemosphere.* **2014**, 115, 95-99.
- [9] Pereira, A. M.; Silva, L. J. G.; Meisel, L. M.; Lino, C. M.; Pena, A. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. *Environ. Res.* **2015**, 136, 108-119.
- [10] Homem, V.; Santos, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 2304-2347.
- [11] Xiao, R.; Heb, Z.; Diaz, D.; Yang, G.; Weavers, L. Sonochemical degradation of ciprofloxacin and ibuprofen in the presence of matrix organic compounds. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, 21, 428-435.
- [12] Zuccato, E.; Castiglioni, S.; Fanelli, R.; Bagnati, R.; Reitano, G.; Calamari, D. Risks related to the discharge of pharmaceuticals in the environment: further research is needed. *Pharmaceuticals in the Environment*; Springer, 2004, 431-437.
- [13] Quesada Peñate I.; Jáuregui Haza U. J.; Wilhelm A. M.; Delmas H. Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. *CENIC Ciencias Biológicas.* **2009**, 40, 173-179.
- [14] Kümmerer, K. Significance of antibiotics in the environment. *J. Antimicrob. Chemother.* **2003**, 52, 5-7.
- [15] Graham, D. W.; Olivares Rieumont, S.; Knapp, Ch. W.; Lima, L.; Werner, D.; Bowen, E. Antibiotic resistance gene abundances associated with waste discharges to the Almendares River near Havana, Cuba. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 418-424.
- [16] Knapp, C. W.; Lima, L.; Olivares Rieumont, S.; Bowen, E.; Werner, D.; Graham, D. W. Seasonal variations in antibiotic resistance gene transport in the Almendares River, Havana, Cuba. *Frontiers in microbiology.* **2012**, 3, 396.

- [17] Martínez, J. L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. *Science*. **2008**, 321, 365-367.
- [18] Larsson, D. J. Antibiotics in the environment. *Upsala journal of medical sciences*, **2014**, 119, 108-112.
- [19] Li, X.; Wang, W.; Dou, J.; Gao, J.; Chen, S.; Quan, X.; Zhao, H. Dynamic adsorption of ciprofloxacin on carbon nanofibers: Quantitative measurement by in situ fluorescence. *J. Water Process Eng.* **2016**, 9, 14-20.
- [20] Ingerslev, F.; Halling-Sørensen, B. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. *Environ. Toxicol. Chem.* **2000**, 19, 2467-2473.
- [22] Hughes, S. R.; Kay, P.; Brown, L. E. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 47, 661-677.
- [23] Li, W.; Nanaboina, V.; Zhou, Q.; Korshin, G. V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. *Water Res.* **2012**, 46, 403-412.
- [24] Mason, T. Industrial sonochemistry: potential and practicality. *Ultrasonics*. **1992**, 30, 192-196.
- [25] Kotronarou, A.; Mills, G.; Hoffmann, M. R. Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic irradiation. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 1460-1462.
- [26] Koda, S.; Kimura, T.; Kondo, T.; Mitome, H. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrason. Sonochem.* **2003**, 10, 149-156.
- [27] Gogate, P. R.; Sutkar, V. S.; Pandit, A. B. Sonochemical reactors: important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chem. Eng. J.* **2011**, 166, 1066-1082.
- [28] Suslick, K. S. Sonochemistry. *Science*. **1990**, 247, 1439-1446.
- [29] Mason, T.; Lorimer, J.; Bates, D. Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art'. *Ultrasonics*. **1992**, 30, 40-42



- [30] Quesada Peñate, I.; Julcour Lebigue C.; Jáuregui Haza U. J.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* **2009**, 16, 610-616.
- [31] Fick, J.; Söderström, H.; Lindberg, R. H.; Phan, Ch.; Tysklind, M.; Larsson, D. G. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environ. Toxicol. Chem.* **2009**, 28, 2522-2527.
- [32] Cruz González, G.; González Labrada, K.; Milián Rodríguez, Y.; Quesada Peñate, I.; Colín Luna, J. A.; Ramírez Muñoz, J.; Jáuregui Haza, U. J. Enhancement of paracetamol degradation by sono-Fenton process. *Int. J. Chem. Mat. Environ. Res.* **2015**, 2, 37-45.
- [33] De Bel, E.; Janssen, C.; De Smet, S.; Van Langenhove, H.; Dewulf, J. Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, 18, 184-189.
- [34] Sutar, R. S.; Rathod, V. K. Ultrasound assisted Laccase catalyzed degradation of Ciprofloxacin hydrochloride. *J. Ind. and Eng. Chem.* **2015**, 31, 276-282.
- [35] De Bel, E.; Dewulf, J.; De Witte, B.; Van Langenhove, H.; Janssen, C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. *Chemosphere.* **2009**, 77, 291-295.
- [36] Lastre-Acosta, A. M.; Cruz González, G.; Nuevas Paz, L.; Jáuregui Haza, U. J.; Teixeira Silva Costa, A. C. Ultrasonic degradation of sulfadiazine in aqueous solutions. *Environ. Sci. and Pollut. Res.* **2015**, 22, 918-925.
- [37] Cleceri, L.; Greenberg, A.; Eaton, A. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Association, Washington, DC, USA, 1998.
- [38] Petrier, C.; David, B.; Laguian, S. Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound. *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3148-3150.

- [39] Petrier, C.; David, B.; Laguian, S. Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: Preliminary results. *Chemosphere*. **1996**, 32, 1709-1718.
- [40] Pétrier, C.; Francony, A. Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrason. Sonochem.* **1997**, 4, 295-300.
- [41] Weavers, L. K.; Malmstadt, N.; Hoffmann, M. R. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 1280-1285.
- [42] Golash, N.; Gogate, P. R. Degradation of dichlorvos containing wastewaters using sonochemical reactors. *Ultrason. Sonochem.* **2012**, 19, 1051-1060.
- [43] Wu, T. Y.; Guo, N.; Teh, C. Y.; Hay, J. X. W. Advances in ultrasound technology for environmental remediation; Springer Science & Business Media, **2012**, 95-104.
- [44] Guo, W.; Shi, Y.; Wang, H.; Yang, H.; Zhang, G. Intensification of sonochemical degradation of antibiotics levofloxacin using carbon tetrachloride. *Ultrason. Sonochem.*, **2010**. 17, 680-684.
- [45] Takács Novák, K.; Józán, M.; Hermeecz, I.; Szász, G. Lipophilicity of antibacterial fluoroquinolones. *Int. J. of Pharmaceutics*. **1992**, 79, 89-96.
- [46] Bagal, M. V.; Gogate, P. R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, 21, 1-14.
- [47] Ou, H.; Ye, J.; Ma, S.; Wei, C.; Gao, N.; He, J. Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity. *Chem. Eng. J.* **2016**, 289, 391-401.
- [48] Wei, H.; Ye, J.; Ma, S.; Wei, Cha.; Gao, N.; He, J. Intensification of levofloxacin sono-degradation in a US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Chinese Chem. Eng. J.* **2015**, 23, 296-302.
- [49] Gad-Allah, T. A.; Ali, M. E.; Badawy, M. I. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186, 751-755.

- [50] Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, 15, 981-987.
- [51] Velegraki, T.; Poullos, I.; Charalabaki, M.; Kalogerakis, N.; Samaras, P.; Mantzavinos, D. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. *Appl. Catal., B: Environ.* **2006**, 62, 159-168.
- [52] Manousaki, E.; Psillakis, E.; Kalogerakis, N.; Mantzavinos, D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. *Water Res.* **2004**, 38, 3751-3759.
- [53] Mohajerani, M.; Mehrvar, M.; Ein-Mozaffari, F. Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2010**, 8, 5367-5382.
- [54] Gogate, P. R. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, 15, 1-15.
- [55] Chakma, S.; Moholkar, V. S. Investigations in synergism of hybrid advanced oxidation processes with combinations of sonolysis+ fenton process+ UV for degradation of bisphenol A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 6855-6865.
- [56] Rayaroth, M. P.; Aravind, U. K.; Aravindakumar, C. T. Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process. *Environ. Chem. Letters.* **2016**, 14, 259-290.
- [57] Méndez Arriaga, F.; Torres Palma, R. A.; Pétrier, C.; Esplugas, S.; Gimenez, J.; Pulgarin, C. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res.* **2008**, 42, 4243-4248.
- [58] Neyens, E.; Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* **2003**, 98, 33-50.
- [59] Mehrdad, A.; Hashemzadeh, R. Ultrasonic degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, 17, 168-172.

- [60] Bremner, D. H.; Molina, R.; Martínez, F.; Melero, J. A.; Segura, Y. Degradation of phenolic aqueous solutions by high frequency sono-Fenton systems (US-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Appl. Catal., B: Environ.* **2009**, 90, 380-388.
- [61] Lim, M.; Son, Y.; Khim, J. The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, 21, 1976-1981.
- [62] Ku, Y.; Tu, Y. H.; Ma, Ch. M. Effect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution. *Water Res.* **2005**, 39, 1093-1098.
- [63] Neppolian, B., Jung, H.; Choi, H.; Lee, J. H.; Kang, J. W. Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled Fenton process and persulphate ion. *Water Res.* **2002**, 36, 4699-4708.
- [64] Liang, J., Komarov, S.; Hayashi, N.; Kasai, E. Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, 14, 201-207.
- [65] Lin, J. G.; Ma, Y. S. Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method. *J. Environ. Eng.* **2000**, 126, 130-137.
- [66] Weissler A. Formation of hydrogen peroxide by ultrasonic waves: free radicals. 1959, 81, 1077-1081.
- [67] Jiang, Y.; Petrier C.; Waite, T. D. Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* **2002**, 9, 317-323.
- [68] Bobu, M.; Yediler, A.; Siminiceanu, I.; Zhang, F.; Schulte Hostede, S. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions. *J. Environ. Sci. Health, Part A.* **2013**, 48, 251-262.
- [69] Snyder, S. A.; Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Sedlak, D. L. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.* **2003**, 20, 449-469.

- [70] Westerhoff, P.; Aiken, G.; Amy, G.; Debroux, J. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. *Water Res.* **1999**, 33, 2265-2276.
- [71] Huber, M. M.; Gobel, A.; Joss, A.; Hermann, N.; Loffler, D.; McArdell, Ch. S.; Ried, A.; Siegrist, H.; Ternes, T. A. von Gunten, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 4290-4299.
- [72] Taylor, E.; Cook, B.; Tarr, M. Dissolved organic matter inhibition of sonochemical degradation of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ultrason. Sonochem.*, **1999**, 6, 175-183.
- [73] Laughrey, Z.; Bear, E.; Jones, R.; Tarr, M. A. Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, 8, 353-357.
- [74] Lu, Y.; Weavers, L. K. Sonochemical desorption and destruction of 4-chlorobiphenyl from synthetic sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 232-237.
- [75] Goskonda, S.; Catallo, W. J.; Junk, T. Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants. *Waste Manage.* **2002**, 22, 351-356.
- [76] Cheng, J.; Vecitis, Ch. D.; Park, H.; Mader, B. T. Hoffmann, M. R. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: environmental matrix effects. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 8057-8063.
- [77] Kang, J. W.; Hung, H. M.; Lin, A.; Hoffmann, M. R. Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, frequency, and power density. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 3199-3205.
- [78] Tokumura, M.; Sugawara, A.; Raknuzzaman, M.; Habibullah Al Mamun, Md.; Masunaga, S. Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes. *Chemosphere.* **2016**, 159, 317-325.



## Enhancement of paracetamol degradation by sono-Fenton process

### Abstract

The study of the advanced oxidation processes that involve "in situ" formation of free radicals in enough quantities to produce the purification of the water has become a research topic of special interest in the last years. The paracetamol is one of the pharmaceuticals frequently detected in wastewaters, surface waters, groundwaters, soils, sediments, marine waters, and drinking water. In this work, the intensification of paracetamol degradation in aqueous solution by ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ultrasound/Fenton processes was studied. The paracetamol degradation was strongly affected by the ultrasonic power and frequency, pH and the initial concentrations of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The degradation of paracetamol increases with increasing ultrasonic power at optimal value of frequency of 862 kHz. The intensification of paracetamol degradation is possible by sono-Fenton process. The total degradation of pharmaceutical is obtained at 60 min for all studied concentrations of hydrogen peroxide and ferrum salt. The optimal conditions of sono-Fenton process that guarantees a mineralization higher than 60 % are 4.7 mmol L<sup>-1</sup> of Fe<sup>2+</sup> and 14.4 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Keywords:** paracetamol, process intensification, ultrasound, Fenton, advanced oxidation processes.

### Introduction

Submerged contaminants have been present and handled but only have recently been discovered in different water sources due to the advances in detection methods which have made possible to measure these chemicals in very small concentrations. The arising of submerged contaminants such as pharmaceuticals, antibiotics, surfactants, pesticides, among others, generates an additional problem caused by the scarce available information about their impact in the environment or their interferences in the conventional treatment processes [1, 2]. Several researches have shown that many pharmaceuticals are not completely removed during wastewater treatment and, as a result, they are present in wastewater treatment plant effluents, rivers and lakes, and more rarely in groundwater [3, 4]. Paracetamol is one of the most frequently detected pharmaceutical products [5, 6] and its transformation into toxic compounds during chlorination in wastewater treatment plants is well described by Bedner and Maccrehan [7]. Considering

the potential impacts of pharmaceutical products, it is highly important to remove them from wastewater before discharge. In this scenario, alternative treatment technologies and the development of economical methods should be considered.

In recent years, the development and application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for the treatment of pharmaceutical contaminants in water becomes in a subject of considerable interest [4, 8]. Among AOPs, the ultrasound has increased its potential use in water, wastewater and sewage sludge treatment, because it can be used either to enhance the local mixing process or to induce chemical effects, i.e. chemical or sonochemical reactions. The sonochemical oxidation of pollutants in aqueous phase generally occurs as the result of imploding cavitation bubbles which involves several reaction pathways such as pyrolysis inside the bubble and hydroxyl radical-mediated reactions at the bubble–liquid interface and/or in the liquid bulk [9-11].

Several previous publications have been devoted to the study of paracetamol degradation in water using different AOPs like ultrasound, UV radiation, gamma radiation, electrochemistry, pulsed corona discharge and their combination with catalysts and chemical oxydants as ozone, hydrogen peroxide and Fenton reactive [12-27].

Quesada *et al.* [15] evaluated the influence of several parameters of the ultrasound process on the degradation of paracetamol. The sonochemical degradation followed a pseudo-first-order reaction kinetics due to great excess of water. Complete removal of pharmaceutical was achieved in some cases but some dissolved organic carbon remains in solution showing that long lived intermediates were recalcitrant to ultrasound irradiation. Pollutant conversion and Chemical Organic Demand (COD) removal were found to decrease with increasing the initial solute concentration and decreasing power. The best results were obtained at 574 kHz frequency. Investigations using 1-butanol as radical scavenger and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as promoter revealed that pollutants degradation proceeds principally through radical reactions.

On the other hand, single-walled carbon nanotube-catalyzed ultrasonic degradation of acetaminophen was carried out in water by Im *et al.* [22]. In the absence of single-walled carbon nanotubes, maximum degradation of paracetamol occurred at a high frequency (1000 kHz) and under acidic conditions (pH equal to 3) and at different solution temperatures (25 °C at 28 kHz and 35 °C at 1000 kHz) during ultrasonic reactions. Rapid degradation of pharmaceutical takes place within 10 min at 28 kHz and 1000 kHz at a single-walled carbon nanotube concentration of 45 mg L<sup>-1</sup> under ultrasound radiation. Degradation was associated with the dispersion of single-walled carbon nanotubes, small



particles acted as nuclei during ultrasonic reactions, enhancing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production yield. Additionally, the degradation of paracetamol at 580 kHz in the presence of biochar and powdered activated carbon was investigated [23]. Biochar was more efficient than powdered activated carbon under ultrasonic irradiation for treating paracetamol, degrading the drug mainly via a combination of adsorption onto the absorbents and reaction with hydroxyl radicals with absorbent particles providing nucleation sites.

Jagannathan *et al.* [17] studied the degradation of paracetamol by sonolysis, photocatalysis and sonophotocatalysis in the presence of homogeneous (Fe<sup>3+</sup>) and heterogeneous (TiO<sub>2</sub>) photocatalysts using 213 kHz ultrasound. The degradation rates obtained for sonolysis, photocatalysis and sonophotocatalysis using TiO<sub>2</sub> (1 g L<sup>-1</sup>) were about 8.3, 30.2 and 40.2 x 10<sup>-7</sup> M min<sup>-1</sup>, respectively. In the case of reactions involving Fe<sup>3+</sup>, the degradation rates obtained were 26.1, 18.6 and 46.7 x 10<sup>-7</sup> M min<sup>-1</sup> for sonolysis, photocatalysis and sonophotocatalysis, respectively. The above results indicate that the combination of sonolysis with photocatalysis (TiO<sub>2</sub> or Fe<sup>3+</sup>) results in an additive effect from combining the two processes. There was no synergistic effect in total organic carbon removal in sonophotocatalysis with TiO<sub>2</sub>, whereas the mineralization process was synergistic when sonophotolysis was carried out in the presence of Fe<sup>3+</sup>.

Recently, Villaroel *et al.* [27] studied the effect of ultrasonic power, initial paracetamol concentration, pH and water matrix at 600 kHz on paracetamol degradation. High ultrasonic powers (around 60 W) and, low and natural acidic pH values favored the efficiency of the treatment. Effect of initial substrate concentration showed that the Langmuir-type kinetic model fit well the paracetamol sonochemical degradation. Only organic compounds having a higher value of the Henry's law constant than the substrate decrease the efficiency of the treatment. A positive matrix effect was observed at low paracetamol concentrations (1.65 μmol L<sup>-1</sup>), which was attributed to the presence of bicarbonate ion in solution. However, at relative high paracetamol concentrations a detrimental effect of matrix components was noticed.

To the best of authors' knowledge, there is no previous work where paracetamol degradation from aqueous solutions by ultrasound/Fenton process has been studied. In this work, the effect of several operating conditions -the ultrasonic power and frequency, pH and initial concentrations of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, on paracetamol removal efficiency was studied.

## **Materials and methods**

### **Materials**

The solutions were prepared by dissolving paracetamol 99% (Sigma-Aldrich) in distilled water. The pH adjustment was carried out with 1 mol L<sup>-1</sup> solutions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or NaOH prepared from concentrated sulfuric acid (95-97% purity) and sodium hydroxide (99% purity) from Sigma-Aldrich. For HPLC analysis, acetonitrile (HPLC quality) and orthophosphoric acid 85% were taken from Merck. The other chemicals used were Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (99.5%) and hydrogen peroxide (30%), obtained from Sigma-Aldrich and Fluka, respectively. Potassium iodide (99.5%) and sodium sulfite (98%) were also taken from Sigma-Aldrich.

## Methods

Sonochemical reactions were carried out in a 0.5 L cylindrical glass reactor with the transducer placed directly inside solution. An ultrasound multi frequency generator (Meinhardt Ultraschalltechnik) operating in continuous mode at frequencies of 580, 862 and 1142 kHz, at variable electric power output was connected to a stainless steel transducer (E 805/T/M) and used in the sonication experiments. The experimental set-up is shown in Figure 1.

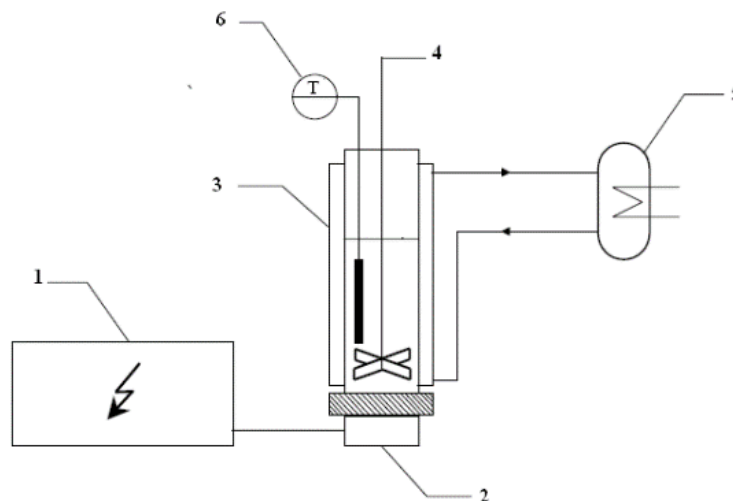


Figure 1. Experimental set-up: 1 –ultrasonic generator, 2 – transducer, 3 – glass reactor, 4 – stirrer, 5 –thermostate, 6 – temperature measurement.

The actual power dissipated into the liquid was measured by the standard calorimetric method according to procedures detailed elsewhere [28], changing in the range from 1 to 30.6 W. Cooling of the reaction mixture was achieved by circulating water through the vessel jacket, in order to maintain an average temperature of  $30 \pm 1$  °C, which was monitored by a thermometer immersed in the solution. Solution pH was adjusted to the

initial desired value ( $\text{pH}_0$ ) but not corrected over reaction time due to the particularities of the reactor. All ultrasonic reactions were performed with 250 mL of aqueous solutions of paracetamol at concentration of  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . A solution containing KI,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and NaOH (each 0.1 M) was used to quench the reaction in the samples when  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the Fenton reagent were used. Liquid samples periodically drawn from the vessel were analyzed by HPLC and TOC. An HPLC system (SHIMADZU Prominence High Pressure model), involving a two solvent delivery pump, UV/VIS detector (SHIMADZU SPD-M20A model) and an autosampler was used to follow the concentration-time profiles of paracetamol, which was analyzed on a Shim Pack CLC C8 (M) column (250 mm x 4.6 mm; 5  $\mu\text{m}$ ) using 90:10 aqueous solutions of orthophosphoric acid ( $\text{pH}=2$ ): acetonitrile as an isocratic mobile phase respectively at  $1 \text{ mL min}^{-1}$  and room temperature. The injection volume was 100  $\mu\text{L}$  and detection was achieved at 254 nm. The TOC analyzes were carried out by an SHIMADZU TOC-V CSN total organic carbon analyzer equipped with a non-dispersive infrared detector. The injection volume was 50  $\mu\text{L}$ . The combustion reaction was achieved in a quartz pipe at 680  $^\circ\text{C}$  with a regular platinum catalyst. The carried flow was oxygen at  $150 \text{ mL min}^{-1}$ .

For checking the reproducibility of the evaluated processes, some experiments were triplicated.

## Results and discussion

### Influence of ultrasonic frequency and power

The most important parameters for application of sonolysis are the ultrasonic power and frequency employed. Figure 2 shows the influence of frequency and ultrasonic power on paracetamol degradation (Figure 2a) and on pseudo first-order rate constant (Figure 2b). The degradation rate constants were determined assuming pseudo first-order reaction kinetics as follows:

$$\frac{-dc}{dt} = kc; \ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (1)$$

where  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) is the pseudo first-order rate constant and  $c_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) and  $c$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) are the paracetamol concentrations at time zero and  $t$  (min), respectively.

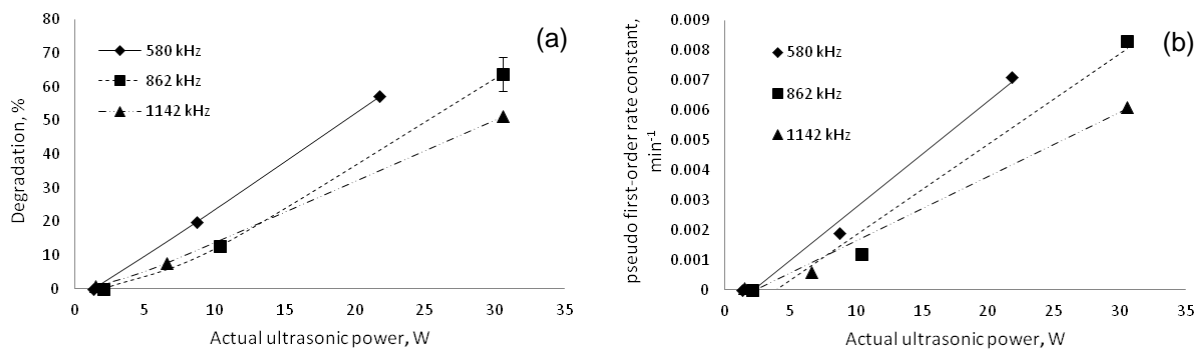


Figure 2. Influence of ultrasonic frequency and actual ultrasonic power on paracetamol degradation ( $[\text{Paracetamol}]_0$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T$ :  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_0=5.5$ ). (a) Percent of degradation after 120 min. (b) Pseudo first-order rate constant.

The frequency of the ultrasound has a significant effect on the cavitation process because it changes the critical size of the cavitation bubble. Higher ultrasound frequencies are more useful for the generation of hydroxyl radicals because the collapse of microbubbles takes place rapidly, resulting in an increased efficiency of the  $\text{HO}^\bullet$  radical production. However, it is well known that there exists an optimum frequency beyond which negative effects of frequency on degradation rates are observed [29]. At very high frequencies, the cavitation effect is reduced. This is because the rarefaction cycle of the sound wave produces a negative pressure and/or intensity to initiate cavitation or the compression cycle occurs faster than the time required for the microbubble to collapse [30]. In early studies it was found, by using different types of ultrasound, that the optimal frequency for  $\text{HO}^\bullet$  yield is in the range of 200-400 kHz [31].

At the present experimental conditions, the high degradation was obtained at the frequency of 862 kHz, but this value is statistically similar to the value obtained at 580 kHz. Similar results were obtained by Quesada *et al.* [15] when studying the sonolysis of levodopa (anti-parkinson drug) and paracetamol in aqueous solution at  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . They obtained similar degradation rates at 574 and 860 kHz, but significantly lower at 1134 kHz.

On the other hand, it is well known that sonochemical reactions could be affected by ultrasound power at a fixed frequency. The sonochemical reactivity is increased as the operating power increases. It is widely accepted that the higher ultrasonic power inputs, the higher frequency of cavitation, the higher number of active cavitation bubbles and also the size of the individual bubbles, and the higher concentration of hydroxyl radicals; therefore, the higher pollutant degradation levels [32].

Figure 2A shows that the conversion increases with increasing power. This result is expected because by increasing the magnitude of power dissipation of the horn, there will be an increase in the number of cavities generated and hence the cumulative pressure pulse will also increase. This phenomenon could be explained based on the following argument. During the ultrasonic irradiation two main reactions occur: (1) pyrolysis due to the high temperature and pressure in the gas phase, and (2) hydroxyl radical attack in the bubble-liquid interface and/or in the bulk liquid. In our case, paracetamol is a non-volatile compound and gas phase pyrolytic reactions are known to play a minor role in case of non-volatile solutes. Therefore, the attack of hydroxyl radicals is the dominant reaction. These radicals are produced as a result of the cleavage of  $H_2O$  and  $H_2O_2$  molecules. Higher ultrasound power results in higher  $H_2O_2$  molecules breakage and the produced hydroxyl radicals attack paracetamol molecules [33].

The values obtained through pseudo first-order rate constant (Figure 2B) for paracetamol degradation, are in the range of those reported by other authors through several AOPs [15-18], [21], [22], [23], [25]. The highest pseudo first-order rate constant obtained in this work when comparing with the reported value by Quesada *et al.* [15] can be explained by the increase of temperature from 20 to 30 °C. It is well known that the temperature plays an important role in the degradation of pollutant using acoustic cavitation process [11]. In cavitation, the change in operating temperature affects the cavitation intensity due to the change the physiochemical properties of the liquid medium [34].

### **Influence of pH**

Solution pH is an important factor in determining the physical and chemical properties of the solution. In order to study the sonochemical action on the ionic and neutral forms of paracetamol, pH values between 3 to 9 were chosen. In Fig. 3 the pH effect on the degradation of paracetamol ( $100\text{ mg L}^{-1}$ ) at 862 kHz and 30.6 W is depicted. The values of paracetamol percent removal after 2 h followed the order  $\text{pH } 5.5 > \text{pH } 3 > \text{pH } 9$ .

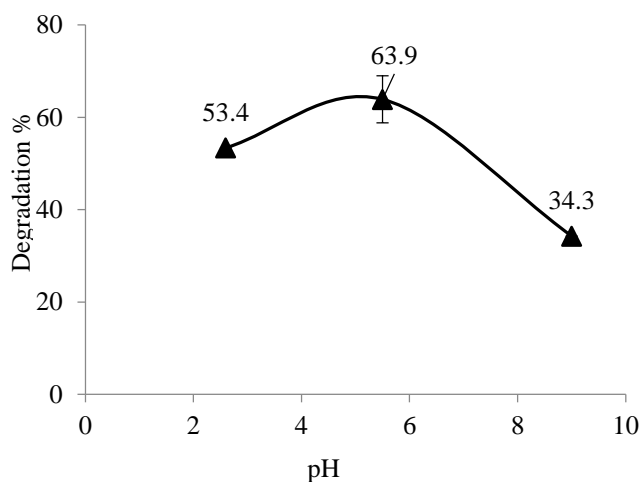


Figure 3. Effect of the initial pH on paracetamol degradation ( $F= 862$  kHz,  $P= 30.6$  W,  $[\text{Paracetamol}]_0 = 100$  mg L<sup>-1</sup>,  $T = 30$  °C,  $t = 120$  min).

The pH can influence the distribution of non-dissociated (molecular) and dissociated (ionic) species. The pKa value of paracetamol is 9.5. Paracetamol has a superior hydrophobic character in the molecular form ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ). At this condition, paracetamol is accumulated on the interface of the cavitation bubbles and simultaneous pyrolysis and free radical attack could be observed. In alkaline solutions ( $\text{pH} > \text{pKa}$ ), the ionic form of paracetamol is predominant, which is more stable and non volatile. Therefore, the degradation is carried out in the bulk of the solution where there is a lower concentration of HO<sup>•</sup> [32].

On the other hand, the degradation rate decrease from pH 5 to 9 due to the fact that a higher number of HO<sup>•</sup> species recombine to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and do not interact with paracetamol. In acidic conditions, the recombination of HO<sup>•</sup> radicals is less effective and slower than the HO<sup>•</sup> attack on pollutant [31]. However, decreasing the initial pH from 5 to 3 resulted in lower paracetamol removals from 63.9% to 53.4%. At low pH values, hydrogen peroxide could gain a proton to form oxonium ion (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>). This ion makes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrophilic and thus enhances its stability lowering H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactivity and hydroxyl radical production [33]. Similar results have been obtained by other authors where the reduction of target compounds was influenced by the pH of the solution. It was observed that the degradation was higher at lower pH values [31], [33], [35].

### Sonochemical degradation in the presence of hydrogen peroxide

It is well documented in the literature that during aqueous sonolysis, hydroxyl radicals are produced and recombined into H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at the bubble-liquid interface and/or in the bulk liquid.

In general,  $\text{H}_2\text{O}_2$  is expected to promote degradation since it may be decomposed by ultrasound to reactive hydroxyl radicals [4], [28], [35]. For this reason, the degradation of organic compounds can be increased by an increase of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  dose [15], [36]. Then, another set of experiments were carried out in order to study the effects of using ultrasound in combination with an oxidant such as  $\text{H}_2\text{O}_2$  at different initial concentrations. The stoichiometric amount of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  required for the complete oxidation of the paracetamol aqueous solution is calculated as follows:



The effect of added  $\text{H}_2\text{O}_2$  on paracetamol sonochemical degradation at  $100 \text{ mg L}^{-1}$  and pH equal to 5 was investigated. As seen in Fig. 4, the degradation of paracetamol increases slightly up to an  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration of  $3.45 \text{ mmol L}^{-1}$  beyond which it decreases.

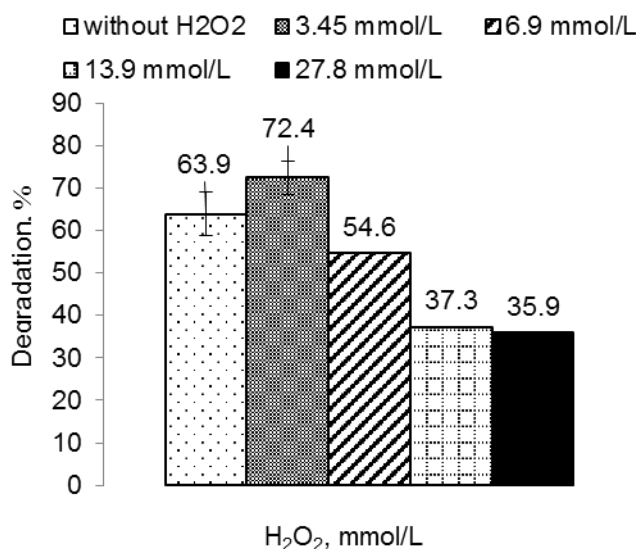


Figure 4. Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on paracetamol sonochemical degradation ( $F = 862 \text{ kHz}$ ,  $P = 30.6 \text{ W}$ ,  $[\text{Paracetamol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_0 = 5.5$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ).

Similar results were obtained by Quesada *et al.* [15] who reported that paracetamol shows a dramatic dependence on the hydrogen peroxide concentration present in the reaction medium and there is an optimum concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  to be used. In their work, initial degradation rate increases up to an  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration of  $3.9 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ , beyond

which it decreases. However, the position of this maximum is not very clear; this is due to the low concentration values of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Im *et al.* [23] studied the degradation of acetaminophen and naproxen under different ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conditions. They found a maximum rate of pharmaceuticals degradation when the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration was set to 5 x 10<sup>-3</sup> mmol L<sup>-1</sup>, confirming that depending on the reaction conditions and on the system in question, there is an optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration to be used. Despite the generation of hydroxyl radicals by the sonolysis from H<sub>2</sub>O [9], hydrogen peroxide may act as a hydroxyl radical scavenger, producing the much less reactive hydroperoxyl radicals, according to Equation 3 [36].



Several authors have reported the negative influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in organic pollutants sonodegradation. Manousaki *et al.* [36] studied the degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation at 20 and 80 kHz and found a detrimental effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the substrate degradation for all studied conditions. Besides the above-mentioned scavenging effect, these authors argue that pollutant removal occurred mainly in the interfacial region, and thus the beneficial effect of extra HO<sup>•</sup> radicals generated would be of marginal importance, even close to the cavitation bubbles, due to the thermal decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecules to O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. On the other hand, other authors found a positive influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on sonodegradation when used at a five-fold H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: pollutant stoichiometric ratio [15], [37]. Therefore, the effect of hydrogen peroxide on sonolysis and the existence of an optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration seem to depend strongly on the particular pollutant, as well as the operating frequency and power and reactor configuration [11].

### **Intensification of paracetamol degradation by sono-Fenton process**

Another possible way to increase the generation of free radicals in the ultrasonic system is to use it in combination with Fenton chemistry. Due to the recombination of hydroxyl radicals, amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> may form during ultrasonic treatment. Therefore, the addition of an iron salt can initiate the Fenton reaction in the presence of hydrogen peroxide during the sonolysis. Nevertheless, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generated during sonolysis process is not sufficient to react with iron salts. For this reason, additional H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is required to enhance the Fenton process in addition to ultrasound irradiation [9]. Table 1 shows the results of ultrasonic



degradation of paracetamol ( $[\text{Paracetamol}]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ , 862 kHz, 30.6 W, 30°C, pH 2.6) using different concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$  and different concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$  following a factorial  $3^2$  experimental design (rows 4-12). The addition of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  resulted in high paracetamol degradation within the first 15 min of treatment if compare with the results obtained when not oxidant is added in the system (row 1) and when only hydrogen peroxide is used (row 2 and 3). In all cases, at 30 min degradation values higher than 90 % were observed.

During sono-Fenton process,  $\text{Fe}^{2+}$  ions are converted to  $\text{Fe}^{3+}$  in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and regenerated from  $\text{Fe}^{3+}$  by reacting with peroxy radicals according to the mechanism proposed by Mohajerani *et al.*, [9] and Velegraki *et al.*, [38]. The enhancement of degradation by  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$  addition is due to  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition and hydroxyl radical generation during sono-Fenton process. It can be observed that at the same power and frequency of ultrasound and keeping constant the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, the paracetamol degradation increases with an increase in applied  $\text{Fe}^{2+}$  concentration of Fenton reagent. In principle,  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$  system may enhance degradation providing additional nuclei for bubble formation [39]. After 60 min of ultrasonic treatment more than 95% of paracetamol is removed completely from the system for all the experimental conditions.

Table 2. Effect of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  on paracetamol sonochemical degradation and mineralization ( $F = 862 \text{ kHz}$ ,  $P = 30.6 \text{ W}$ ,  $[\text{Paracetamol}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_0 = 2.6$ ).

	Concentration of $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Concentration of $\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\text{mmo L}^{-1}$ )	Degradation, % (Mineralization, %)		
			15 min	30 min	60 min
1	0	0	11.6±0.8 (0.9±0.1)	22.7±1.7 (6.4±0.5)	40.4±2.1 (7.3±0.5)
2	3.45	0	15.8 (n.a.)	26.1 (n.a.)	44.9 (11.3)
3	6.9	0	2.14 (n.a.)	2.56 (n.a.)	27.3 (6.5)
4		0.7	70.8 (23.5)	85.3 (33.1)	96.8 (42.5)
5	6.9	1.2	73.3 (27.7)	92 (40.2)	97.8 (46.5)
6		3.5	95.7 (26.9)	96.4 (38.8)	97.5 (44.9)
7		1.4	91.5 (33.1)	96.3 (45.9)	99.8 (51.8)
8	13.9	2.3	98.9 ± 0.9 (38.4±1.9)	99.9 ± 0.1 (54.1±2.4)	99.9 ± 0.2 (58.3±1.0)
9		7.0	99.6 (36.4)	99.9 (50.8)	100 (55.6)
10		2.8	91.5 (30.8)	99.3 (42.6)	99.8 (45.8)
11	27.8	4.6	99.7 (35.8)	99.9 (50.6)	99.9 (56.8)
12		13.8	98.8 ± 0.6 (49.9±3.2)	99.9 ± 0.1 (50.1±2.8)	99.9 ± 0.1 (54.1±4.6)
Fenton	13.9	2.3	92.6 ± 1.2 (28.4±1.3)	97.8 ± 0.4 (39.6±3.5)	99.8 ± 0.2 (43.7±2.4)

### Mineralization of paracetamol with sonochemical degradation and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reagents

The mineralization, was calculated from TOC values. In all cases, the mineralization for sono-Fenton process was higher than for single ultrasonic reaction (row 1 in Table 1) and for sonolysis with hydrogen peroxide (rows 2 and 3 in Table 1). The best mineralization

was obtained when 13.9 mmol L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2.3 mmol L<sup>-1</sup> of [Fe<sup>2+</sup>] (row 8 in Table 1) were used. A mathematical model which describes the behavior of mineralization at 60 min as function of hydrogen peroxide and Fe<sup>2+</sup> concentrations, is the following one:

$$\text{Mineralization, \%} = 24.63 + 3.48[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.16[\text{Fe}^{2+}] + 0.42[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}] - 0.14[\text{H}_2\text{O}_2]^2 - 0.67[\text{Fe}^{2+}]^2. \quad (4)$$

where TOC<sub>0</sub> and TOC are the values of the Total Organic Carbon at time zero and *t*, respectively, was also calculated and used to determine the best conditions for sono-Fenton process. In all cases, the mineralization for sono-Fenton process was higher than for single ultrasonic reaction (row 1 in Table 2) and for sonolysis with oxygen peroxide (rows 2 and 3 in Table 2). The best value mineralization was obtained when 13.9 mmol L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2.3 mmol L<sup>-1</sup> of [Fe<sup>2+</sup>] (row 8 in table 2) were used. A mathematical model, that describes the behavior of mineralization at 60 min as function of oxygen peroxide and Fe<sup>2+</sup> concentrations, is the following one:

$$\text{Mineralization, \%} = 24.63 + 3.48[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.16[\text{Fe}^{2+}] + 0.42[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}] - 0.14[\text{H}_2\text{O}_2]^2 - 0.67[\text{Fe}^{2+}]^2. \quad (5)$$

The above model describes adequately the experiment with R<sup>2</sup> = 95.3 %, a standard error of estimation of 1.87 % and a mean absolute error of 1.04 %. From statistical model the optimal experimental conditions for sono-Fenton process were determined and verified at 14.4 mmol L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 4.7 mmol L<sup>-1</sup> of [Fe<sup>2+</sup>], which represents a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] ratio of 3.06, with mineralization of 61.4 % at 30 min. This value is better than the mineralization of paracetamol by several AOPs [12-15] [17-21], [27] and it is in the same order of mineralization reported by Quesada *et al.*, [16] and Im *et al.*, [22] for paracetamol degradation by CWAO and ultrasonic degradation with single wall carbon nanotubes, respectively.

An additional experiment was carried out at the same conditions of row 8 (Table 1) without ultrasound (Fenton reaction). It can be seen, that at 15 minutes the degradation of sono-Fenton process is in 6.8 % (98.9 vs. 92.6) higher than for Fenton process, and mineralization at 60 minutes is in 15.4 % (58.3 vs. 43.7) higher for sono-Fenton if compared with Fenton process. This result shows that ultrasonic radiation enhances paracetamol degradation when it is combined with Fenton reagent.

## Conclusions

According to our results, the paracetamol degradation was strongly affected by the ultrasonic power and frequency, pH and the initial concentrations of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . The degradation of paracetamol increases with increasing ultrasonic power at optimal value of frequency of 862 kHz. The intensification of paracetamol degradation is possible by sono-Fenton process. In this study, practically the total degradation of pharmaceutical is obtained at 60 min for all studied concentrations of hydrogen peroxide and ferrum salt. The optimal conditions of sono-Fenton process that guarantee a mineralization higher than 60 % are  $4.7 \text{ mmol L}^{-1}$  of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $14.4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ .

## References

- [1] Escher B. I., Baumgartner R., Koller M., Treyer K., Lienert J., McArdell C. S., 2011. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Res.*, 45, 75-92.
- [2] Henríquez D., 2012. Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, región del Biobío, Chile. *MSc. Thesis*, Universidad de Chile, Chile.
- [3] Jones O., Voulvoulis N., Lester J., 2007. The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilizing activated sludge treatment. *Environ. Pollut.*, 145, 738-744.
- [4] Ziylan A., Ince N. H., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.*, 187, 24–36.
- [5] Gibson R., Durán J. C., León K., Chávez A., Jiménez B., 2010. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*, 81, 1437-1445.
- [6] García-Lor E., Martínez M., Sancho J. V., Peñuela G., Hernández F., 2012. Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and waste water samples by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta*, 99, 1011–1023.

- [7] Bedner M., Maccreehan W., 2006. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1, 4- benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 516–522.
- [8] Li W., Nanaboina V., Zhou Q., Korshin G. V., 2012. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. *Water Res.*, 46, 403-412.
- [9] Mohajerani M., Mehrvar M., Ein-Mozaffari F., 2010. Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 8, 1-81.
- [10] Rokhina E., Repo E., Virkutyte, J., 2010. Comparative kinetic analysis of silent and ultrasound-assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Ultrason. Sonochem.*, 17, 541–546.
- [11] Bagal M.V., Gogate P. R., 2014. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. *Ultrason. Sonochem.*, 21, 1-14.
- [12] Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Vogna, D., 2003. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water Res.*, 37, 993–1004.
- [13] Dalmázio I., Alves T. M. A., Augusti, R., 2008. An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO<sub>2</sub>/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *J. Braz. Chem. Soc.*, 19, 81-88.
- [14] Yang L., Yu L. E., Ray M. B., 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Res.*, 42, 3480 – 3488.
- [15] Quesada I., Julcour C., Jáuregui U., Wilhelm A., Delmas, H., 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 16, 610–616.
- [16] Quesada I., Julcour C., Jáuregui U., Wilhelm A., Delmas, H., 2012. Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – catalytic wet air oxidation on activated carbons. *J. Hazard. Mater.*, 221, 131–138.
- [17] Jagannathan M., Grieser F., Ashokkumar, M., 2013. Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>. *Sep. Purif. Technol.*, 103, 114–118.

- [18] Su C. C., Bellotindos L. M., Chang A. T., Lu, M. C., 2013. Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44, 310–316.
- [19] Su C. C., Cada J., Dalida C. A., Lu, M. C., 2013. Effect of UV light on acetaminophen degradation in the electro-Fenton process. *Sep. Purif. Technol.*, 120, 43–51.
- [20] Neamtu M., Bobu M., Kettrup A., Siminiceanu I., 2013. Ozone photolysis of paracetamol in aqueous solution. *J. Environ. Sci. Heal. A*, 48, 1264–1271.
- [21] Panorel I., Preis S., Kornev I., Hatakka H., Louhi-Kultanen M., 2013. Oxidation of aqueous paracetamol by pulsed corona discharge. *Ozone- Sci. Eng.*, 35, 116–124.
- [22] Im J. K., Heo J., Boateng L. K., Her N., Flora J. R. V., Yoon J., Zoh K. D., Yoon Y., 2013. Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.*, 254, 284–292.
- [23] Im J.K., Boateng L.K., Flora J.R.V., Her N., Zoh K.D., Son A., Yoon Y., 2014. Enhanced ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of powdered activated carbon and biochar adsorbents. *Sep. Purif. Technol.*, 123, 96–105.
- [24] De Luna M. D. G., Veciana M. L., Colades J. I., Su C. C., Lu M. C., 2014. Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45, 565–570.
- [25] Aguinaco A., Beltrán F. J., Sagasti J. J. P., Gimeno, O., 2014. In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: A comparative study of its application on Fenton like systems. *Chem. Eng. J.*, 235, 46–51.
- [26] Torun M., Gültekin Ö., Şolpan D., Güven, O., 2014. Mineralization of paracetamol in aqueous solution with advanced oxidation processes, *Environ. Technol.*, 36, 970–982.
- [27] Villaroel E., Silva-Agredo J., Petrier C., Taborda G., Torres-Palma R. A., 2014. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix. *Ultrason. Sonochem.*, 21, 1763–1769.

- [28] Gogate P. R., Sutkar V. S., Pandit A. B., 2011. Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chem. Eng. J.*, 166, 1066-1082.
- [29] Gogate P. R., Mujumdar S., Pandit, A., 2003. Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction. *Adv. Environ. Res.*, 7, 283-299.
- [30] Thompson L., Doraiswamy L., 1999. Sonochemistry: science and engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1215-1249 (1999).
- [31] Méndez-Arriaga F., Torres-Palma R. A., Pétrier C., Esplugas S., Gimenez J., Pulgarin, C., 2008. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res.*, 42, 4243–4248.
- [32] Kanthale P., Ashokkumar M., Grieser F., 2008. Sonoluminescence, sonochemistry ( $\text{H}_2\text{O}_2$  yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects. *Ultrason. Sonochem.*, 15, 143-150.
- [33] Mohajerani M., Mehrvar M., Ein-Mozaffari F., 2012. Using an external-loop airlift sono-photoreactor to enhance the biodegradability of aqueous sulfadiazine solution. *Sep. Purif. Technol.*, 90, 173-181.
- [34] Golash N., Gogate P. R., 2012. Degradation of dichlorvos containing wastewaters using sonochemical reactors. *Ultrason. Sonochem.*, 19, 1051–1060.
- [35] Mishra K. P., Gogate, P. R., 2011. Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity. *Ultrason. Sonochem.*, 18, 739-744.
- [36] Manousaki E., Psillakis E., Kalogerakis N., Mantzavinos D., 2004. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. *Water Res.*, 38, 3751-3759.
- [37] Vassilakis C., Pantidou A., Psillakis E., Kalogerakis N., Mantzavinos D., 2004. Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability. *Water Res.*, 38, 3110-3118.
- [38] Velegraki T., Poullos I., Charalabaki M., Kalogerakis N., Samaras P., Mantzavinos D., 2006. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. *Appl. Catal. B- Environ.*, 62, 159-168.

- [39] Chakma S., Moholkar V. S., 2013. Physical mechanism of sono-Fenton process. *AIChE J.* 59, 4303-4313.



## Improving degradation of paracetamol by integrating gamma radiation and Fenton processes

### Abstract

Degradation of paracetamol (N-(4-hydroxyphenyl) acetamide) in aqueous solution by gamma radiation, gamma radiation/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and gamma radiation/Fenton processes was studied. Parameters affecting the radiolysis of paracetamol such as radiation dose, initial concentration of pollutant, pH and initial oxidant concentration were investigated. Gamma radiation was performed using a <sup>60</sup>Co source irradiator. Paracetamol degradation and mineralization increased with increasing absorbed radiation dose, but decreased with increasing initial concentration of the drug in aqueous solution. The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulted in an increased effect on irradiation-driven paracetamol degradation in comparison with the performance of the irradiation-driven process alone: paracetamol removal increased from 48.9% in the absence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to 95.2% for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 41.7 mmol/L. However, the best results were obtained with gamma radiation/Fenton process with 100% of the drug removal at 5 kGy, for optimal H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>C concentrations at 13.9 and 2.3 mmol/L, respectively, with a high mineralization of 63.7%. These results suggest gamma radiation/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and gamma radiation/Fenton processes as promising methods for paracetamol degradation in polluted wastewaters.

**Keywords:** Advanced oxidation processes; Fenton reaction; gamma radiation; paracetamol; process intensification

### Introduction

The presence of the denominated “emergent pollutants,” such as pharmaceuticals and pesticides, in wastewaters has sparked concerns due to the scarce availability of information about their impact in the environment and their interference in biological treatment processes. [1–3] Several studies have shown that many pharmaceuticals are not completely removed during conventional wastewater treatment and, as a result, they are present in wastewater treatment plant effluents, rivers, lakes and more rarely groundwater. [4,5] Paracetamol (N-(4-hydroxyphenyl)acetamide) is one of the most frequently detected pharmaceutical products,[6,7] and its transformation into toxic compounds during chlorination in wastewater treatment plants has been well described by Bedner and Maccrehan.[8] Considering the potential impacts of pharmaceutical

products, their removal from wastewater before discharge is highly recommended. Then, alternative treatment technologies should be considered. In recent years, considerable interest has been directed toward the application of advanced oxidation processes (AOPs) for the removal of pharmaceutical contaminants from water.<sup>[9,10]</sup> The use of oxidants such as hydrogen peroxide and Fenton's reagent could be used to improve the biodegradability of a real pharmaceutical wastewater.<sup>[11,12]</sup>

Several publications have studied paracetamol degradation in water using different AOPs: ultrasound; <sup>[13–17]</sup> sonocatalysis in the presence of single-walled carbon nanotubes, <sup>[14]</sup> biochar and powdered activated carbon; <sup>[15]</sup> sonophotocatalysis in the presence of heterogeneous TiO<sub>2</sub>; <sup>[16]</sup> electro-Fenton; <sup>[18]</sup> Fenton reaction; <sup>[18,19]</sup> photo-Fenton; <sup>[20,21]</sup> photocatalysis with ultraviolet (UV) light in the presence of heterogeneous TiO<sub>2</sub>,<sup>[22–28]</sup> thin ZnO films, <sup>[27]</sup> ZnO nanowires <sup>[29]</sup> and photosensitizing material consisting of tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride, immobilized in a porous poly(dimethylsiloxane) inert support <sup>[28]</sup>; photocatalysis with visible light in the presence of heterogeneous K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/TiO<sub>2</sub> <sup>[25]</sup> and ordered mesostructured Cu-doped TiO<sub>2</sub> spheres; <sup>[26]</sup> ozonation, <sup>[30–32]</sup> ozonation with UV light <sup>[22]</sup> and pulsed corona discharge. <sup>[33]</sup> However, gamma radiation has proved to be a promising solution for the degradation of refractory substances such as cefaclor, <sup>[34]</sup> methyl tert-butyl ether, <sup>[35, 36]</sup> fluorine, <sup>[37]</sup> bisphenol, <sup>[38]</sup> nitroimidazoles <sup>[39]</sup> and paracetamol. <sup>[40]</sup> Recently, Torun et al. <sup>[40]</sup> have investigated the irradiation of aqueous solutions of paracetamol with <sup>60</sup>Co gamma rays on a laboratory scale. The effect of ozone on gamma irradiation was investigated by preliminary ozonation, which reduced the irradiation dose needed to completely remove paracetamol and its toxic intermediate hydroquinone, as well as increased radiation chemical yield.

As a consequence of the interaction between gamma radiation and water, the primary species (HO<sup>•</sup>, e<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> and <sup>•</sup>H) and molecular products (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) are generated according to the following equation: <sup>[38, 39]</sup>



The numbers in the above equation are the G-values (numbers of species/100 eV) of each species. These reactive species and radicals react with the target compounds and decompose the solutes present in wastewater. The chemical reactions of the three reactive species (HO<sup>•</sup>, e<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>, and <sup>•</sup>H), particularly the HO<sup>•</sup> radicals, are highly reactive.

They are of key importance with regard to gamma radiation and electron beam processes in aqueous solutions.

The purpose of this work was to examine the degradation of paracetamol in model aqueous solutions by means of gamma irradiation and its combination with the addition of hydrogen peroxide or the Fenton's reagent. The influence of various operating conditions on removal efficiency was also studied.

### Materials and methods

The study was carried out using model solutions, prepared by dissolving paracetamol 99% (Sigma-Aldrich) in distilled water. The pH was adjusted with 1 mol L<sup>-1</sup> solutions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or NaOH prepared from concentrated sulfuric acid (95–97% purity) and sodium hydroxide (99% purity) from Sigma-Aldrich. For HPLC analysis, acetonitrile (HPLC quality) and orthophosphoric acid 85% were purchased from Merck. Hydrogen peroxide (30%) was obtained from Fluka. Potassium iodide (99.5%), FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (99.5%) and sodium sulfite (98%) were purchased from Sigma-Aldrich.

Gamma irradiation was performed using an irradiation celltype irradiator ISOGamma-LLCo with a <sup>60</sup>Co source. The initial activity of the source was around 888 TBq (24 kCi), with a dose rate of 6.69 kGy h<sup>-1</sup>. All experiments were carried out at constant temperature (30 ± 2°C). For gamma radiolysis, the aqueous solutions of paracetamol were placed into 5 mL glass screw cap bottles with no headspace. All solutions were allowed to reach equilibrium at atmospheric pressure and room temperature. Selected experiments were conducted in triplicate with an average relative error of less than 6%. Two parallel experiments for evaluating the role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (13.9 mmol L<sup>-1</sup>) and Fenton's reagent (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:13.9 mmol L<sup>-1</sup>; FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O: 2.3 mmol L<sup>-1</sup>) without irradiation were carried out. The experimental setup consisted of a 500 mL stirred Pyrex reactor, equipped with a jacket to maintain the temperature of the solution at 30 ± 2°C. For both experiments, 300 mL of paracetamol solution with an initial concentration of 100mg L<sup>-1</sup> were used. Agitation speed was set to 350 rpm. The initial pH of the solutions was adjusted to 2.6 with 1 mol L<sup>-1</sup> solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The reaction time was 45 min, equivalent to the irradiation time at 5 kGy. These experiments were conducted in triplicate.

A quenching solution containing KI, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and NaOH (each 0.1 mol L<sup>-1</sup>) was used to stop the reactions with oxidants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fenton's reagent). Liquid samples were analyzed by HPLC and TOC. An HPLC system (Shimadzu Prominence High Pressure model, Shimadzu, Japan), with two solvent delivery pumps, UV/VIS detector (Shimadzu

SPD-M20A model) and an autosampler, was used to follow the profiles of concentration of paracetamol versus time. Paracetamol was analysed on a Shim Pack CLC C8 column (250 mm  $\times$  4.6 mm; 5 mm) using 90:10 aqueous solution of orthophosphoric acid (pH 2): acetonitrile as an isocratic mobile phase at 1 mL min<sup>-1</sup> and ambient temperature. The injection volume was 100  $\mu$ L and detection was achieved at 254 nm. The TOC analysis was carried out by a Shimadzu TOC-V CSN total organic carbon analyzer equipped with a non-dispersive infrared detector. The injection volume was 50  $\mu$ L. The combustion reaction was achieved in a quartz pipe at 680°C with a regular platinum catalyst. The carried flow was oxygen at 150 mL min<sup>-1</sup>. All analytical measurements were repeated three times under identical conditions, the average relative error being less than 5% and 4% for HPLC and TOC analyses, respectively.

The G-value is defined as the number of molecules of the formed product, or as the change of reactant per 100 eV absorbed dose. [38,39] It is calculated using the following equation:

$$G = \frac{R \times (6.23 \times 10^{23})}{D \times (6.24 \times 10^{16})} \quad (2)$$

where R is the disappearance in the paracetamol concentrations (M); D is the absorbed dose (Gy);  $6.023 \times 10^{23}$  is Avogadro's number and  $6.24 \times 10^{16}$  is the conversion factor from Gy to 100 eV/L.

The degradation and mineralization percents, as the criteria of process efficiency, were calculated by the Eqs. (3) and (4), respectively. The goal is to achieve a total degradation of paracetamol and the higher possible mineralization.

$$\% \text{ Degradation} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (3)$$

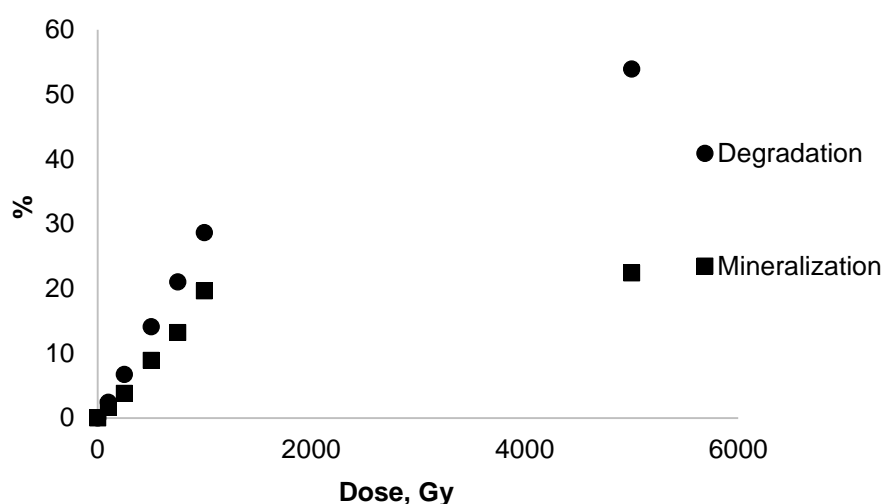
$$\% \text{ Mineralization} = \frac{TOC_i - TOC_f}{TOC_i} * 100 \quad (4)$$

where  $C_i$ ,  $C_f$  are the initial and final paracetamol concentrations and  $TOC_i$ ,  $TOC_f$  are the initial and final total organic carbon concentrations, respectively.

## Results and discussion

Figure 1 shows the radiolytic degradation and mineralization of paracetamol, where the aqueous solutions of paracetamol were irradiated with doses of 100, 250, 500, 750, 1000 and 5000 Gy. As it is shown in Figure 1, the paracetamol degradation and mineralization values increased with increasing absorbed dose, which has also been reported by Torun et al. [40] for paracetamol and several other authors for various others molecules. [34,35,38,39,41]

The efficiency of the irradiation process for the decomposition of paracetamol was analyzed by comparing the removal efficiency (%) and G-values (Fig. 2). The G-values for the radiolytic decomposition of paracetamol ranged from 0.6 to 1.83 for the absorbed doses. These values are typically within the range of 0.7–2.3 reported in the literature for the radiolytic degradation of different pharmaceutical products, including paracetamol. [34,39,40] At a concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> and a range of 0–1000 Gy, the G-value increased with increasing cumulative radiation dose, and above 1000 Gy, it began to decrease. This final decrease of G-value has also been reported by other authors, and it has been attributed to three competing factors. [34,38–40] With increasing radiation dose, greater competition can occur between the reactive radicals, resulting in decreased G-values. Basfar et al. [35] have suggested the competition for reactive radicals between the parent compound (paracetamol) and the reaction by-products.



**Figure 1.** Radiolytic degradation and mineralization of paracetamol in aqueous solution using gamma radiation at different radiation doses. [Paracetamol]<sub>0</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>, dose rate: 6.69 kGy h<sup>-1</sup>, pH: 5.5.

Finally, the radical–radical recombination reactions increase with increasing radiation dose rate, [34,38] resulting in a decrease in the effective radical concentrations (e.g., HO<sup>•</sup> radical) for the reaction with paracetamol. [35] Figure 3 shows the radiolytic degradation and mineralization results of paracetamol at different initial concentrations of the drug of 50, 100, 150 and 200 mg L<sup>-1</sup> at 5 kGy. The degradation results are better compared to the results obtained by other authors using different AOPs such as ultrasound [13,15] and Fenton process [18,19] at the same duration of exposition. The present results are similar to those obtained by Torun et al. [40] for gamma irradiation. It should be pointed out that the percentage of degradation decreases with increasing initial paracetamol concentration, but the amount of substrate destroyed increases. Similar results have been obtained in previous studies with different compounds supported with the explanation that because the rate of hydroxyl radical formation is constant at a given dose, an increase in the solute concentration would increase the probability of hydroxyl radical attack on pollutant molecules, thus leading to increased degradation rates. [13,39] This behavior is representative of the HO<sup>•</sup> chemistry at the bubble–liquid interface where the hydroxyl radical reactions are predominant. [13,42]

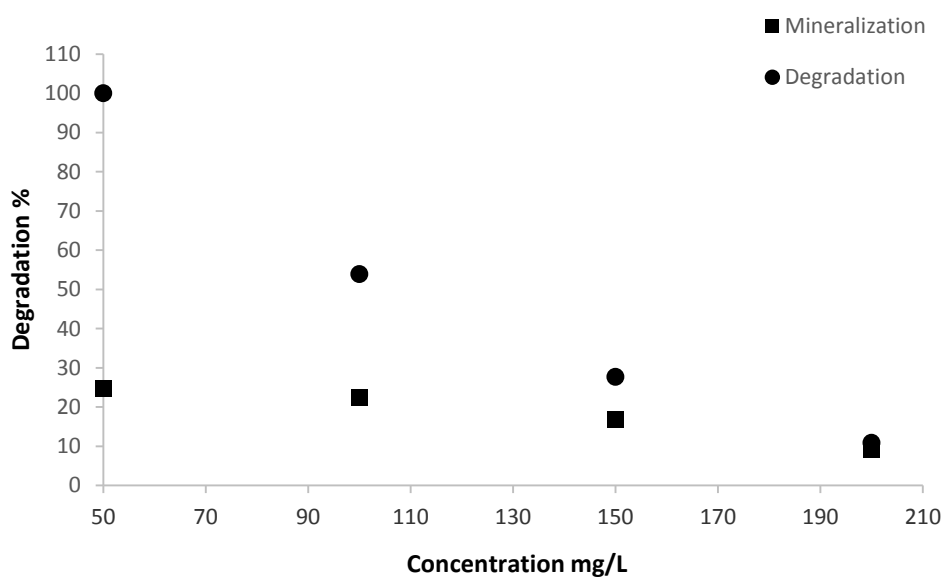
The negative effect of an increase of initial pollutant concentration is evident on both degradation and TOC removal. However, the decrease range is higher for paracetamol degradation than for mineralization. These results are in accordance with those published by other authors who observed only a small TOC removal percentage due to the formation of organic degradation products. [34,43]

Solution pH is an important factor in determining the physical and chemical properties of the solution. In Figure 4, the pH effect on the degradation of paracetamol (100 mg L<sup>-1</sup>) at 5 kGy is depicted, in order to study the radiolytic action on the ionic and neutral forms of paracetamol. Paracetamol degradation decreases in the order: pH 5.5 > 2.6 > 7 > 9.

The degradation rate decreases from pH 5.5 to 7 and 9 due to the fact that a higher number of HO<sup>•</sup> species recombine to form H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and do not interact with paracetamol. In acidic conditions, the recombination of HO<sup>•</sup> radicals is less effective and slower than the HO<sup>•</sup> attack on paracetamol. [43] Similar results have been obtained by other authors in which the degradation of target compounds was influenced by the pH of the solution. It was observed that the degradation was higher at lower pH values. [38,39]



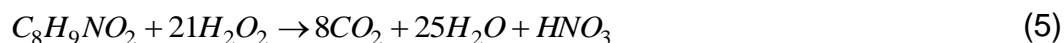
**Figure 2.** G-Values (▲) and removal efficiency (●) of paracetamol using gamma radiation at different doses. [Paracetamol]<sub>0</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>, TD: 6.69 kGy h<sup>-1</sup>, pH: 5.5.



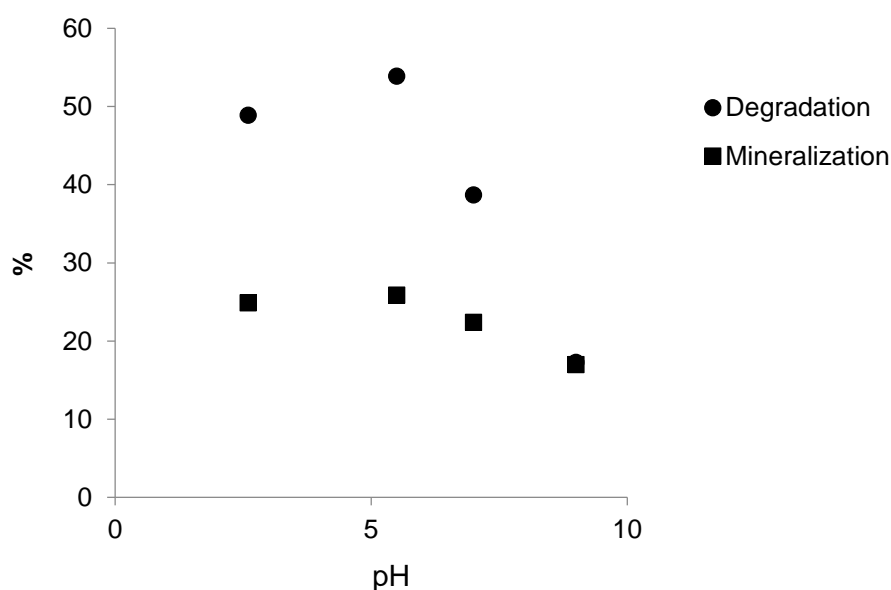
**Figure 3.** Radiolytic degradation and mineralization of paracetamol at different initial concentrations of paracetamol in aqueous solution. Radiation dose: 5 kGy, dose rate: 6.69 kGy h<sup>-1</sup>, pH: 5.5.

It is well documented in the literature that during aqueous radiolysis, hydroxyl radicals are produced and recombined to form H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at the bubble–liquid interface and/or in the bulk liquid. In general, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is expected to promote degradation because it may be decomposed by gamma radiation to reactive hydroxyl radicals. [39,41,43–45] For this reason, the degradation of organic compounds can be increased by greater doses of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. [41,43]

Then, another set of experiments was carried out in order to study the synergy of gamma radiation in combination with the oxidant at different  $H_2O_2$  initial concentrations. The stoichiometric amount of the  $H_2O_2$  required for the complete oxidation of paracetamol in aqueous solution was calculated as follows:



The effect of adding  $H_2O_2$  on paracetamol radiolytic degradation was investigated at 100 mg L<sup>-1</sup> and pH 5.5. As it can be seen in Table 1, the addition of  $H_2O_2$  results in an increased effect on irradiation-driven paracetamol degradation in comparison with the performance of the irradiation-driven process alone: paracetamol removal increased from 48.9% in the absence of  $H_2O_2$  (first row in Table 1) to 95.2% for  $H_2O_2$  concentration of 41.7 mmol L<sup>-1</sup> and drug mineralization increased from 24.9% in the absence of  $H_2O_2$  to more than 39% for all studied  $H_2O_2$  concentrations. The synergy of oxidant and irradiation is more important if we consider the results of paracetamol degradation with  $H_2O_2$  without radiation (fourth row in Table 1), where the degradation was only 1.8% and the mineralization 0.3%. However, it is important to note that in the studied range of  $H_2O_2$  concentrations with gamma radiation, there are no statistical differences in the obtained results of degradation and mineralization.



**Figure 4.** Effect of the initial pH on paracetamol degradation and mineralization. Radiation dose: 5 kGy, dose rate: 6.69 kGy h<sup>-1</sup>, [Paracetamol]<sub>0</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>.



Several authors published the positive influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in organic pollutant irradiation. [41,43,44] Choiet al.[41] studied the degradation of alachlor in water by gamma irradiation at different absorbed doses and found that the residual alachlor concentration had increased as the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was increased. A possible explanation for this trend could be the reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with the e<sup>-</sup><sub>aq</sub> and <sup>•</sup>H (low reactive) produced by the water radiolysis, converting them into more reactive HO<sup>•</sup> radicals. [28,29]

However, Sánchez-Polo et al. [39] studied the effect of added H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the radiolytic degradation of metronidazole and concluded that an appropriate amount (1–2 mmol L<sup>-1</sup>) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accelerated the degradation of metronidazole, supplying HO<sup>•</sup> in the medium. However, when the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dose exceeded this optimal concentration, it could compete with pharmaceutical for HO<sup>•</sup>, and therefore, the drug degradation efficiency was reduced.

Another possible way to increase the generation of free radicals is to use the combination of irradiation with Fenton reaction. Due to the recombination of hydroxyl radicals, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is formed during radiolytic treatment. Therefore, the addition of an iron salt can initiate the Fenton reaction in the presence of hydrogen peroxide during the radiolysis.

Table 1 shows the results of radiolytic degradation and mineralization of paracetamol using varied concentrations of Fe<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The addition of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulted in more than 97% paracetamol degradation for all studied conditions.

During gamma radiation/Fenton process, Fe<sup>2+</sup> ions are converted to Fe<sup>3+</sup> in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and regenerated from Fe<sup>3+</sup> by reacting with peroxy radicals according to the mechanism proposed by Mohajerani et al. [45] The enhancement of degradation by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition is due to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and hydroxyl radical generation during gamma radiation/Fenton process. It can be observed that for the same dose of irradiation and keeping the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration constant, paracetamol degradation increases with an increase of Fe<sup>2+</sup> concentration.

**Table 1.** Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fenton's reagent (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) on paracetamol radiolytic degradation.

Concentration of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	Concentration of Fe <sup>2+</sup> (FeSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O) (mmo L <sup>-1</sup> )	Degradation (%)	Mineralization (%)
0	0	48.9	24.9
6.9	0	90.4	39.6
13.9	0	91.9 ± 4.6	42.6 ± 2.1
		1.8 ± 1.2*	0.3 ± 0.2*
27.8	0	93.4	43.8
41.7	0	95.2	42.7
6.9	0.7	97.2	49.3
6.9	1.2	97.1	51.5
6.9	3.5	96.8	46.7
13.9	1.4	97.4	62.4
13.9	2.3	100	63.7±3.1
		100*	15.8 ± 1.2*
13.9	7.0	97.3	56.8
27.8	2.8	100.0	59.8
27.8	4.6	100.0	62.1
27.8	13.8	97.4	53.3

Dose: 5 kGy, dose rate: 6.69 kGy h<sup>-1</sup>, pH : 2.6, [Paracetamol]<sub>0</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>.

\*Experiments without radiation.

In all cases, the mineralization for gamma radiation/Fenton process was higher than for gamma irradiation alone (first row in Table 1) and for Fenton process without irradiation (twelfth row in Table 1). The optimum value for mineralization was obtained when 13.9 mmol L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2.3 mmol L<sup>-1</sup> of [Fe<sup>2+</sup>] were used. After regression analysis (Table 2), a mathematical model that describes the behavior of mineralization (Min) at 5 kGy as a function of oxygen peroxide and Fe<sup>2+</sup> concentrations was obtained as follows:

$$\text{Min, \%} = 28.97 + 3.94[\text{H}_2\text{O}_2] - 1.51[\text{Fe}^{2+}] + 0.17[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{2+}] - 0.11[\text{H}_2\text{O}_2]^2 - 0.23[\text{Fe}^{2+}]^2 \quad (6)$$

The above model adequately describes the experiment as it shows the analysis of variance (Table 2).

**Table 2** Regression and variance analysis.

<i>Regression analysis</i>				
Parameter	Estimate	Error	t-statistic	p-value
Constant	28.973	2.309	12.54	0.001
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.941	0.343	11.49	0.001
Fe <sup>+2</sup>	-1.513	0.468	-3.23	0.048
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Fe <sup>+2</sup>	0.172	0.059	2.89	0.063
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0.112	0.012	-9.58	0.002
Fe <sup>+2</sup> * Fe <sup>+2</sup>	-0.232	0.093	-2.51	0.087
<i>Analysis of variance</i>				
Source	Sum of squares	Mean square	F-ratio	p-value
Model	306.801	61.361	42.08	0.006
Residual	4.375	1.458		
Total correlation				
R-squared = 98.59 %		Standard error of estimation = 1.208		
Mean absolute error = 0.529				

The optimal experimental conditions for gamma radiation/Fenton process, from the experimental design, were obtained at 13.9 mmol L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2.3 mmol L<sup>-1</sup> of [Fe<sup>2+</sup>], which represents a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] ratio of 6.04. Mineralization under these conditions reached 63.7% at 5 kGy. This value is more effective than the mineralization of paracetamol by several AOPs, [13,16,18,22,23,30,31,33,46] and it is on the same order of mineralization reported by Quesada et al. [47] and Im et al. [15] for paracetamol degradation by catalytic wet air oxidation and ultrasonic degradation with single-walled carbon nanotubes, respectively.

### Conclusions

The extent of degradation and mineralization of paracetamol in aqueous solution by gamma radiation strongly depends on the operating conditions such as radiation dose, initial pollutant concentration, pH and oxidant concentration (oxygen peroxide or Fenton's

reagent). This work suggests that hydroxyl radical-mediated reactions are the prevailing degradation mechanism. The extent of degradation can be enhanced by the use of an extra oxidant such as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or Fenton's reagent, but careful consideration of the concentration is vital because H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> can act as a radical promoter or scavenger, under different conditions. In this case, the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> results in an increased effect on irradiation-driven paracetamol degradation in comparison with the gamma irradiation process alone. The gamma radiation/Fenton process was the best of studied processes with more than 97% paracetamol degradation for all studied Fenton's reagent concentrations at 5 kGy. Optimal conditions were obtained for the addition of 13.9 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2.3 mmol L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, leading to high (63.7%) paracetamol mineralization. The gamma radiation/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and gamma radiation/Fenton are more efficient processes for paracetamol degradation than the Fenton process and gamma irradiation alone.

### **Funding**

This research was supported by the project TATARCOP of Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), Cuba.

### **References**

- [1] Arnold, K.E.; Brown, A.R.; Ankley, G.T.; Sumpter, J.P. Medicating the environment: Assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B: Biol. Sci.* 2014, 369, 1–8.
- [2] Toolaram, A.P.; Kummerer, K.; Schneider, M. Environmental risk assessment of anti-cancer drugs and their transformation products: A focus on their genotoxicity characterization-state of knowledge and shortcomings. *Mut. Res.Rev. Mut. Res.* 2014, 760, 18–35.
- [3] Kostich, M.S.; Batt, A.L.; Lazorchak, J.M. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. *Environ. Pollut.* 2014, 184, 354–359.
- [4] Jones, O.; Voulvoulis, N.; Lester, J. The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilizing activated sludge treatment. *Environ. Pollut.* 2007, 145, 738–744.
- [5] Ziyilan, A.; Ince, N.H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.* 2011, 187, 24–36.

- [6] Gibson, R.; Durán, J.C.; León, K.; Chávez, A.; Jiménez, B. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere* 2010, 81, 1437–1445.
- [7] García-Lor, E.; Martínez, M.; Sancho, J.V.; Peñuela, G.; Hernández, F. Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and waste water samples by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta* 2012, 99, 1011–1023.
- [8] Bedner, M.; Maccrehan, W. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 516–522.
- [9] Mohapatra, D.P.; Brar, S.K.; Tyagi, R.D.; Picard, P.; Surampalli, R.Y. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Sci. Total Environ.* 2014, 470, 58–75.
- [10] Quero-Pastor, M.; Valenzuela, A.; Quiroga, J.M.; Acevedo, A. Degradation of drugs in water with advanced oxidation processes and ozone. *J. Environ. Manage.* 2014, 137, 197–203.
- [11] Li, W.; Nanaboina, V.; Zhou, Q.; Korshin, G.V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. *Water Res.* 2012, 46, 403–412.
- [12] Ortíz de la Plata, G.B.; Alfano, O.M.; Cassano, A.E. 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2012, 233, 53–59.
- [13] Quesada-Peñate, I.; Julcour-Lebigue, C.; Jáuregui-Haza, U.; Wilhelm, A.; Delmas, H. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 2009, 16, 610–616.
- [14] Im, J.; Heo, J.; Boateng, L.; Her, N.; Flora, J.; Yoon, J.; Zoh, K.; Yoon, Y. Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 2013, 254, 284–292.
- [15] Im, J.; Boateng, L.; Flora, J.; Her, N.; Zoh, K.; Son, A.; Yoon, Y. Enhanced ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of powdered activated carbon and biochar adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 123, 96–105.
- [16] Jagannathan, M.; Grieser, F.; Ashokkumar, M. Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>. *Sep. Purif. Technol.* 2013, 103, 114–118.

- [17] Villaroel, E.; Silva-Agredo, J.; Petrier, C.; Taborda, G.; Torres-Palma, R.A. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix. *Ultrason. Sonochem.* 2014, 21, 1763–1769.
- [18] Su, C.; Cada Jr., C.; Dalida, M.; Lu, M. Effect of UV light on acetaminophen degradation in the electro-Fenton process. *Sep. Purif. Technol.* 2013, 120, 43–51.
- [19] De Luna, M.; Veciana, M.; Colades, J.; Su, C.; Lu, M. Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, 45, 565–570.
- [20] Dur\_an, A.; Monteagudo, J.M.; Carnicer, A.; Ruiz-Murillo, M. Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant. *Desalination* 2011, 270, 124–129.
- [21] Carra, I.; Malato, S.; Santos-Juanes, L.; Casas-López, J.L.; Sánchez-Pérez, J.A. Study of iron sources and hydrogen peroxide supply in the photo-Fenton process using acetaminophen as model contaminant. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013, 88, 636–643.
- [22] Dalm\_azio, I.; Alves, T.; Augusti, R. An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO<sub>2</sub>/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *J. Braz. Chem. Soc.* 2008, 19, 81–88.
- [23] Yang, L.; Yu, L.; Ray, M. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Res.* 2008, 42, 3480–3488.
- [24] Moctezuma, E.; Leyva, E.; Aguilar, C.A.; Luna, R.A.; Montalvo, C. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *J. Hazard. Mater.* 2012, 243, 130–138.
- [25] Gotostos, M.J.N.; Su, C.; De Luna, M.; Lu, M.C. Kinetic study of acetaminophen degradation by visible light photocatalysis. *J. Environ. Sci. Health A* 2014, 49, 892–899.
- [26] Chin-Jung, L.; Wen-Ta, Y. Ordered mesostructured Cu-doped TiO<sub>2</sub> spheres as active visible-light-driven photocatalysts for degradation of paracetamol. *Chem. Eng. J.* 2014, 237, 131–137.
- [27] Pronin, I.A.; Kaneva, N.V.; Bozhinova, A.S.; Averin, I.A.; Papazova, K.I.; Dimitrov, D.T.; Moshnikov, V.A. Photocatalytic oxidation of pharmaceuticals on thin nanostructured zinc oxide films. *Kinet. Catal.* 2014, 55, 167–171.
- [28] Díez-Mato, E.; Cortez\_on-Tamarit, F.C.; Bogialli, S.; García-Fresnadillo, D.; Marazuela, M.D. Phototransformation of model micropollutants in water samples by

photocatalytic singlet oxygen production in heterogeneous medium. *Appl. Cat. B: Environ.* 2014, 160, 445–455.

[29] Kaneva, N.V.; Krasteva, L.K.; Bojinova, A.S.; Papazova, K.I.; Dimitrov, D.T. Photocatalytic oxidation of paracetamol and chloramphenicol by ZnO nanowires. *Bulg. Chem. Commun. Spec. Issue B* 2013, 45, 110–114.

[30] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Vogna, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water Res.* 2003, 37, 993–1004.

[31] Neamtu, M.; Bobu, M.; Kettrup, A.; Siminiceanu, I. Ozone photolysis of paracetamol in aqueous solution. *J. Environ. Sci. Health, A* 2013, 48, 1264–1271.

[32] Aguinaco, A.; Beltrán, F.; Sagasti, J.; Gimeno, O. In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: A comparative study of its application on Fenton like systems. *Chem. Eng. J.* 2014, 235, 46–51.

[33] Panorel, I.; Preis, S.; Kornev, I.; Hatakka, H.; Louhi-Kultanen, M. Oxidation of aqueous paracetamol by pulsed corona discharge. *Ozone: Sci. Eng.* 2013, 35, 116–124.

[34] Seungho, Y.; Byungjin, L.; Il-Hyoung, C.; Soon-Woong, C. Decomposition and mineralization of cefaclor by ionizing radiation: Kinetics and effects of the radical scavengers. *Chemosphere* 2008, 71, 2106–2112.

[35] Basfar, A.A.; Khan, H.M.; Al-Shahrani, A.A.; Cooper, W.J. Radiation induced decomposition of methyl tert-butyl ether in water in presence of chloroform: Kinetic modeling. *Water Res.* 2005, 39, 2085–2095.

[36] Hsieh, L.L.; Lin, Y.L.; Wu, C.H. Degradation of MTBE in dilute aqueous solution by gamma radiolysis. *Water Res.* 2004, 38, 3627–3633.

[37] Popov, P.; Getoff, N. Decomposition of aqueous fluorine by g-rays and product analysis, *Rad. Phys. Chem.* 2004, 69, 387–393.

[38] Guo, Z.; Dong, Q.; He, D.; Zhang, C. Gamma radiation for treatment of bisphenol. A solution in presence of different additives. *Chem. Eng. J.* 2012, 183, 10–14.

[39] Sánchez-Polo, M.; López-Peñalver, J.; Prados-Joya, G.; Ferro-García, M.A.; Rivero-Utrilla, J. Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment. *Water Res.* 2009, 43, 4028–4036.

[40] Torun, M.; Gultekin, O.; Solpan, D.; G€uven, O. Mineralization of paracetamol in aqueous solution with advanced oxidation processes. *Environ. Technol.* 2014, 36, 970–982.

- [41] Choi, D.; Lee, O.; Yu, S.; Jeong, S. Gamma radiolysis of alachlor aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.* 2010, 184, 308–312.
- [42] Getoff, N. Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art. *Rad. Phys. Chem.* 1996, 47, 581–593.
- [43] Yu, S.; Hu, J.; Wang, J. Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2010, 177, 1061–1067.
- [44] Rauf, M.A.; Ashraf, S.S. Radiation induced degradation of dyes. An overview. *J. Hazard. Mater.* 2009, 166, 6–16.
- [45] Mohajerani, M.; Mehrvar, M.; Ein-Mozaffari, F. Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Int. J. Chem. React. Eng.* 2010, 8, 1–81.
- [46] Su, C.; Bellotindos, L.; Chang, A.; Lu, M. Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013, 44, 310–316.
- [47] Quesada-Peñate, I.; Julcour-Labigue, C.; J\_auregui-Haza, U.J.; Wilhelm, A.M.; Delmas, H. Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption—Catalytic wet air oxidation on activated carbons. *J. Hazard. Mater.* 2012, 221, 131–138.



## Degradation of paracetamol in aqueous solution: comparison of different uv induced advanced oxidation processes

### Abstract

Environmental hazards are a consequence of the massive use of synthetic chemicals that are prevalent in nearly every aspect of modern life. The outburst of the so-called “emerging pollutants” (pharmaceuticals and pesticides among others) generates an additional problem due to the scarce available information on their impact on the environment or their interferences with the biological processes. Among them, paracetamol is one of the drugs the most widely found in hospital effluents, in the effluents of wastewater treatment plants, as well as in rivers. In this work, the feasibility of paracetamol degradation by different processes based on ultraviolet radiation is discussed: photolysis, photo-oxidation with hydrogen peroxide, photo-Fenton reaction, and heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> are evaluated. The best results are obtained with the photo-Fenton process, for which more than 99% of the pharmaceutical is degraded within 5 minutes. At best experimental conditions the mineralization was superior to 75% after one hour of reaction.

**Keywords:** acetaminophen, photolysis, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, photo-Fenton, UV/TiO<sub>2</sub>.

### Introduction

The rapid development of industry and society runs parallel with the increasing generation of wastewaters, containing highly toxic and poorly biodegradable compounds. This situation affects the efficiency of conventional biological treatments, the most commonly used processes in wastewater remediation. The so-called “emerging pollutants” (pharmaceuticals and pesticides among others) generate an additional problem due to the scarce available information on their impact in the environment or their interferences with biological processes (Fent *et al.*, 2006). The presence of pharmaceutical compounds in water and wastewater has been repeatedly reported (Kümmerer, 2001; Ikehata *et al.*, 2006; Al Rifai *et al.*, 2007; Gagné *et al.*, 2006, Quesada *et al.*, 2009a). Many of these active substances are persistent as they are transparent to conventional wastewater treatments and they are becoming ubiquitous in the environment (Carballa *et al.*, 2004; Tauxe-Wuersch *et al.*, 2005). Some of these compounds - in particular antibiotics, anti-tumor agents and analgesics - are indeed neither biodegradable, nor adsorbable on

sewage sludge. Therefore, there has been an increasing concern about the impact of pharmaceutical compounds on public health and on the environment, not only because of their acute toxicity, but also their genotoxicity, as well as the development of pathogen resistance and endocrine disruption (Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Graham *et al.*, 2011). To drastically reduce the load of pharmaceutical compounds in discharged effluents, additional treatments have to be applied. Advanced oxidation processes (AOPs) have already proven to be effective for this purpose (Kolpin *et al.*, 2002, Ikehata *et al.*, 2006; Al Rifai *et al.*, 2007; McArdell *et al.*, 2011). AOPs can be performed either as a tertiary treatment after biological (secondary) treatment, or as a pre-treatment stage in order to enhance the biodegradability of trace organic contaminants.

AOPs are characterized by a variety of radical reactions that involve combinations of chemical agents (e.g. O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), heterogeneous catalysts (transition metals and metal oxides) and auxiliary energy sources (e.g. UV-vis radiation, electronic current, and ultrasound). UV based AOPs include UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (or Fe<sup>3+</sup>), and UV/TiO<sub>2</sub>. The efficiency of the various AOPs depends both on the rate of generation of free radicals and the extent of contact between the radicals and the organic compounds (Gogate and Pandit, 2004). In the Fenton reaction, hydroxyl radicals (HO•) are generated by the catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using Fe<sup>2+</sup> in acidic medium (pH in the range 2–4) (Oliveros *et al.*, 1997). Photo-Fenton oxidation is the photo-catalytically enhanced version of the Fenton process. In this process, UV light irradiation increases HO• formation rate, and also improves the regeneration of the ferrous catalyst by reduction of Fe<sup>3+</sup> and destruction of ferric complexes, thus allowing the redox cycle to go on as long as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is available (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996, 1997; Carneiro *et al.*, 2007). In UV/TiO<sub>2</sub> process, titanium dioxide semiconductor absorbs UV light and generates radicals. Specifically, UV illumination of TiO<sub>2</sub> generates conduction band electrons and valence band holes. Band electrons interact with surface adsorbed molecular oxygen to yield superoxide radical anions, while band holes interact with water to produce hydroxyl radicals (Crittenden *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 1997; Coronado and Soria, 2007).

Paracetamol (N-acetyl-4-aminophenol or acetaminophen, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>) is a common analgesic and antipyretic drug, heavily used all over the world. It has been detected in hospital effluents, but also in wastewater treatment plants, rivers and muds with concentrations in the range 6–65 µg.L<sup>-1</sup> (Bound and Voulvoulis, 2006; Gómez *et al.*, 2006;

Kinney *et al.*, 2006; Thomas *et al.*, 2007; Al Rifai *et al.*, 2007). Despite paracetamol is biodegradable (Sang *et al.*, 2007), its degradation rate is slow and does not allow its complete elimination by conventional wastewater treatment plants. On the other hand, chlorine treatment used for disinfection purpose is known to transform paracetamol into highly toxic intermediates, such as 1,4 benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine (Bedner and Maccrehan, 2006). It is known that the hydrolysis of paracetamol is proton and hydroxyl ion catalyzed, while this breakdown process is minimal at a pH close to 6.

Several previous publications have been devoted to the study of paracetamol degradation in water using different advanced oxidation processes like radiolysis, sonolysis, catalytic wet air oxidation (CWAO) on activated carbon, ozonation and photolysis (Dalmázio *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008; Andreozzi *et al.*, 2003; Quesada *et al.*, 2009b, 2012; Neamtu *et al.*, 2013; Aguinaco *et al.*, 2014; Torun *et al.*, 2014). The oxidation of paracetamol promoted by UV/TiO<sub>2</sub> in aqueous medium was investigated by Dalmázio *et al.* (2008), who obtained 90% of drug degradation and 35% of mineralization in two hours. Yang *et al.* (2008) studied photolysis and photocatalytic oxidation of acetaminophen to determine the optimal operating conditions for its degradation. UVA (365 nm) irradiation alone converted a negligible amount of paracetamol, whereas paracetamol concentration decreased substantially under UVC (254 nm) irradiation with marginal changes in total organic carbon (TOC). Paracetamol oxidation from aqueous solutions was also studied by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-oxidation (Andreozzi *et al.*, 2003). Both oxidative systems were able to destroy the aromatic ring of the substrate with a partial conversion of the initial carbon content into carbon dioxide. For the adopted experimental conditions, mineralization yields up to 30% and 40% were observed with ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-oxidation, respectively. Main reaction intermediates and products were identified for both systems by HPLC–MS and GC–MS analyses (Andreozzi *et al.*, 2003). Neamtu *et al.* (2013) studied the degradation of paracetamol in a bench-scale setup by means of simple ozonation (O<sub>3</sub>) and ozonation enhanced by UV light (UV/O<sub>3</sub>). Both oxidative systems were capable of removing the substrate with mineralization yields up to 51% for ozonation and 53% for UV/O<sub>3</sub>. The main advantage of photo-ozonation compared to simple ozonation was a more rapid conversion (92% vs. 79% after 90 min). The paracetamol decay followed a pseudo–first-order reaction with a superior rate constant (higher by 54%) for the UV promoted system in comparison with the direct ozonation. Mineralization was also slightly accelerated (+4%) in the UV/O<sub>3</sub> system, due to the additional production of

hydroxyl radicals induced by the UV light (Neamtu *et al.*, 2013). The oxidation of a mixture of paracetamol and sulfamethoxazole was carried out by means of single ozonation as initial process for in-situ production of hydrogen peroxide and in a subsequent step this hydrogen peroxide was used for a sequential treatment in combination with Fenton or photo-Fenton systems (Aguinaco *et al.*, 2014). From single ozonation, fast and complete elimination of both pharmaceuticals was achieved, but at the end of the ozonation step only 10% of total organic carbon was removed. The addition of ferrous ions to the reaction media after single ozonation did not improve the extent of mineralization. Conversely, the application of photo-Fenton process resulted in a markedly increase in the mineralization efficiency, nevertheless total mineralization was not attained. A simple kinetic model of the processes allowed the calculation of pseudo-first order kinetic constants. Higher rate constants for the photo-Fenton system were due to the photochemical regeneration of ferrous ions (Aguinaco *et al.*, 2014).

In this work, the effect of several operating conditions on paracetamol removal efficiency, namely pH and initial concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton reagent and TiO<sub>2</sub>, was studied. In addition, the mineralization of the substrate was also evaluated.

## **Materials and methods**

### **Materials**

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (99 %), FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O as the source of Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-97 %) and NaOH (99 %) were all provided by Sigma-Aldrich. TiO<sub>2</sub> PC 500 catalyst was supplied by Millennium. It was characterized by its anatase structure (> 99%), with crystallite diameter between 5 and 10 nm. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% w/w) and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) were purchased from Fluka. HPLC eluent acetonitrile (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) was provided by Scharlau-Chemie. Ultrapure water supplied by Purelab Option system (Elga) was used throughout the study. For all experiments, the initial concentration of paracetamol was 100 mg L<sup>-1</sup>.

### **Photolysis, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-oxidation and photo-Fenton experiments**

The corresponding experimental set-up is displayed in Fig. 1. It is composed of a 1L Pyrex reactor coupled to a 0.5 L glass photochemical reactor. The latter includes a medium-pressure mercury vapor lamp (450W Hanovia PC451.050 lamp, arc length 4.8 cm) placed in a jacketed borosilicate glass immersion well. Of total energy radiated, approximately 40-48 % is in the ultraviolet portion of the spectrum (with a maximum at 366 nm), 40-43

% in the visible, and the balance in the infrared. The glass lamp holder completely cuts off wavelengths shorter than 280 nm, about 50% of the emission at 310 nm and results in 94% transmittance above 355 nm. Both reactors are connected to a thermostat for temperature control ( $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ). The solution circulates between the reactors by means of a peristaltic pump at a flow rate of  $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  and it is continuously stirred in both reactors. The direct photolysis was carried out at three pH values (2.6, 5.5 and 8.0) adjusted with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $\text{NaOH}$ . In the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  experiments, oxidant concentration was varied between 13.9 and  $41.7 \text{ mmol L}^{-1}$ , corresponding to 1 to 3 times the stoichiometric amount for complete mineralization. For the photo-Fenton oxidation, different combinations of  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations were applied following a  $2^2$  factorial design plan ( $\text{Fe}^{2+}$ : 0.30 and  $0.90 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 13.9 and  $41.7 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

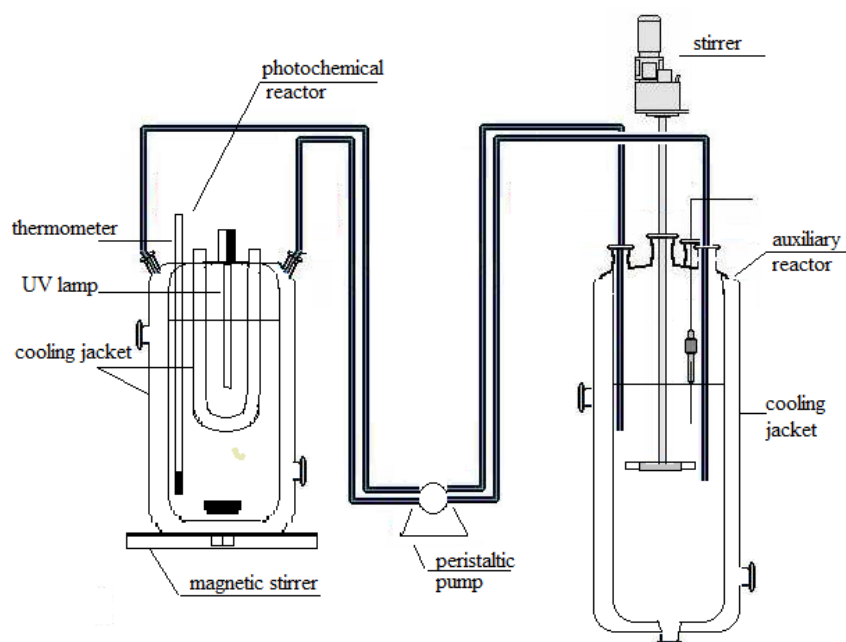


Fig. 1. Experimental set-up for photolysis, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  and photo-Fenton oxidation.

### Chemical analysis

Oxidation experiments were carried out during 5 hours, during which samples were taken at regular time intervals to follow the evolution of paracetamol conversion and mineralization. Photo-Fenton samples were preliminary treated with a quenching solution ( $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) that precipitated iron. This precipitate was removed by  $0.2 \mu\text{m}$  nylon filters.

For all the processes, liquid samples were characterized using a liquid chromatograph equipped with a UV/Vis detector (Varian ProStar 310). Paracetamol was separated from oxidation intermediates on a Prontosil C18 reversed phase column, using a 90:10 mixture of acidified water (pH 2.2) and acetonitrile as isocratic mobile phase (flow rate of 0.25 mL.min<sup>-1</sup>). The detection of the compound was achieved at a wavelength of 254 nm.

To monitor the mineralization level, the residual TOC was measured on a SHIMADZU TOC-V CSN analyzer equipped with a non-dispersive infrared detector. The TOC values were obtained from the difference between the Total Carbon (TC) and Inorganic Carbon (IC) contents of the samples. For TC, the combustion reaction was achieved at 680°C on a platinum catalyst, using oxygen flow at 150 mL.min<sup>-1</sup>. IC was measured by addition of HCl 2N and CO<sub>2</sub> degassing through nitrogen sparging.

## Results and discussion

Table 1 shows the results of paracetamol photo-degradation for non-catalytic processes. The initial pH value (pH<sub>0</sub>) was varied to study its effect on the considered processes. During the oxidation, the pH of the reaction medium usually decreased due to the formation of acidic intermediates (final pH ranging between 3.0 and 5.0).

Table 1. Conversion of paracetamol (%) by non-catalytic photo-processes

			Time, min			
Process	pH <sub>0</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mmol L <sup>-1</sup>	10	60	180	300
UV	2.6	-	0.7	0.9	2.5	4.2
	5.5	-	0.5	1.3	1.2	1.2
	8.0	-	0.7	0.9	1.0	3.0
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.6	13.9	1.1	7.8	19.9	26.7
	2.6	41.7	2.8	8.2	27.1	29.2
	5.5	13.9	0.7	5.2	28.4	41.3
	5.5	27.8	3.6	30.0	57.7	69.0
	5.5	41.7	2.5	21.6	58.6	68.8

Irrespective of the pH value, the degradation rate of paracetamol by photolysis at  $\lambda > 280$  nm was almost negligible, a maximum conversion of 4.2% being achieved after 5 hours with pH<sub>0</sub> = 2.6. It is known that the hydrolysis of paracetamol is proton and hydroxyl ion catalyzed, while this breakdown process is minimal at a pH close to 6 (Koshy and Lach, 1961). Previous works confirmed that at pH between 3.7 and 5.5 UVA-vis radiation only

results in a poor removal of the molecule, as a consequence of its weak absorption within the range 300 to 800 nm (Yanxiang *et al.*, 2010; Aguilar *et al.*, 2011).

The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> improved the pollutant conversion, and the best results were obtained for medium pH<sub>0</sub> (5.5) and oxidant dose (27.8 mmol L<sup>-1</sup>). Under these conditions, 30% of paracetamol was eliminated after 60 minutes of reaction. Still, the TOC conversion reached less than 10% after 5 hours of reaction for all the conditions. Indeed, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> does not absorb significantly beyond 300 nm and the production of HO• should remain low under the applied light irradiation.

On the other hand, photo-Fenton oxidation achieved over 99% conversion of paracetamol within only five minutes. Table 2 shows the levels of pollutant mineralization for this process. For the highest quantity of catalyst and oxidant the mineralization yield was superior to 75% after one hour of reaction, outperforming the results of the other photo-processes under UVA(/B)-vis light irradiation.

Table 2. Mineralization of paracetamol (%) by photo-Fenton process (pH=2.6; n.a: non available)

		Time, min				
c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), mmol L <sup>-1</sup>	FeSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O, g	5	10	60	180	300
13.9	0.13	7.0	21.0	64.3	74.7	80.7
13.9	0.38	6.3	29.3	73.0	82.1	84.5
41.7	0.13	12.3	28.0	65.7	83.4	84.2
41.7	0.38	21.1	n.a.	76.2	84.7	92.2

In other words, photo-Fenton oxidation was found the best process for paracetamol destruction and the contribution of concomitant non-catalytic photo-processes (direct photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) remained very low.

A similar performance was reported by Santos-Juanes Jordá *et al.* (2011) at a pilot plant scale: a solution of 157.5 mg L<sup>-1</sup> paracetamol was satisfactorily decontaminated by 15 minutes of photo-Fenton treatment with 20 mg L<sup>-1</sup> of Fe<sup>2+</sup> and 200 mg L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, yielding more than 20% TOC conversion. Indeed, from bioassays performed with *P.*

*putida* the authors concluded that the biodegradability efficiency increased from 30% for untreated paracetamol solution to about 70% for a mineralization yield of ca. 20% (complete biodegradability being achieved over 72% of mineralization).

Finally, the efficiency of UV-induced AOPs can be compared to that of other oxidation processes carried out in our previous works: catalytic wet air oxidation (CWAO) over activated carbon (Quesada *et al.*, 2012) and high frequency ultrasound (Quesada *et al.*, 2009b). None of these techniques could compete with the results of photo-Fenton oxidation (at optimal conditions), as they did not exceed 60% mineralization yield after 2 hours.

## Conclusion

Efficient degradation of paracetamol in aqueous solution could be achieved by a combination of UV-vis irradiation ( $\lambda > 280$  nm) with Fenton reagent, yielding mineralization level as high as 75% in one hour. Conversely, direct photolysis, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photocatalysis with TiO<sub>2</sub> resulted in only a partial conversion of the pollutant after 4-5 hours, with a mineralization yield lower or only slightly higher than the required value of 20% reported by Santos-Juanes Jordá *et al.* (2011) for an efficient detoxification.

To confirm this conclusion, next study will focus on the investigation of the biodegradability improvement with the perspective of an integrated process together with biological treatment.

## References

- Aguilar, C.A., C. Montalvo, J.G Ceron and E. Moctezuma, "Photocatalytic Degradation of Acetaminophen", *Int. J. Environ. Res.*, 5, 1071-1078 (2011).
- Aguinaco, A., F.J. Beltrán, J.J.P. Sagasti and O. Gimeno, "In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: A comparative study of its application on Fenton like systems", *Chem. Eng J.*, 235, 46–51 (2014).
- Al-Rifai, J., C. Gabelish, and A. Schafer, "Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia", *Chemosphere*, 69, 803-815 (2007).



Andreozzi, R., V. Caprio, R. Marotta and D. Vogna, "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system", *Water Res.*, **37**, 993–1004 (2003).

Bedner, M. and W. Maccrehan, "Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine", *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 516-522 (2006).

Bound, J.P. and N. Voulvoulis, "Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment", *Water Res.*, **40**, 2885-2892 (2006).

Carballa, M., F. Omil, J.M. Lema, M. Llombart, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez and T. Ternes, "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant", *Water Res.*, **38**, 2918-2926 (2004).

Carneiro, P.A., R.F. Pupo Nogueira and M.V.B. Zanoni, "Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation", *Dyes Pigments*, **74**, 127-132 (2007).

Chen, Y., O. Zahraa and M. Bouchy, "Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> by inorganic ions", *Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **108**, 37-44 (1997).

Coronado, J.M. and J. Soria, "Study of the initial stages of the photocatalytic oxidation of toluene over TiO<sub>2</sub> powders", *Catal. Today*, **123**, 37-41 (2007).

Crittenden, J.C., R.R. Trussell, D.W. Hand, K.J. Howe and G. Tchobanoglous, *Water treatment: Principles and Design*, second ed., Wiley, New Jersey (2005).

Dalmázio, I., T.M.A. Alves and R. Augusti, "An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO<sub>2</sub>/UV system in aqueous medium. Product identification by gas Chromatography-mass spectrometry (GC-MS)", *J. Brazilian Chem. Society*, **19**, 81-88 (2008).

Fent, K., A.A Weston and D. Caminada, "Ecotoxicology of human pharmaceuticals", *Aquatic Toxicol.* **76**, 122-159 (2006).

Gagné, F., C. Blaise and C. Andre, "Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes", *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **64**, 329-336 (2006).

Gogate, P.R and A.B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Environ. Res.*, **8**, 501-551 (2004).

Gómez, J., M. Petrovic, A. Fernández-Alba and D. Barceló, "Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid Chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters", *J. Chromat.*, **1114**, 224-233 (2006).

Graham, D. W., S. Olivares, Ch. W. Knapp, L. Lima, D. Werener and E. Bowen, "Antibiotic Resistance Gene Abundances Associated with Waste Discharges to the Almendares River near Havana, Cuba" *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 418–424 (2011).

Halling-Sørensen, B., B.N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C.H. Lutzhoft and S.E. Jørgensen, "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review", *Chemosphere*, **2**, 357-394 (1998).

Ikehata, K., N. Naghashkar and M.G. El -Din., "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review", *Ozone: Sci. Eng*, **28**, 353-414 (2006).

Kinney, C.A., E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.R. Burkhardt, S.L. Werner, J.D. Cahill and G.J. Jorgensen, "Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application", *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7207-7215 (2006).

Kolpin, D.W., E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.R. Barber and H.T. Buxton, "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance", *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202-1211 (2002).

Koshy, K.T. and J.I. Lach, "Stability of aqueous solution of N-acetyl-p-aminophenol", *J. Pharmac. Sci.*, **50**, 113-118 (1961).

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

McArdell, C. S., L. Kovalova and H. Siegrist, “*Input and Elimination of Pharmaceuticals and Disinfectants from Hospital Wastewater*”, Department of Environmental Chemistry and Department of Process Engineering, Eawag, Dübendorf - final report (2011).

Neamtu, M., M. Bobu, A. Kettrup and I. Siminiceanu, “Ozone photolysis of paracetamol in aqueous solution”, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **48**, 1264–1271 (2013).

Oliveros, E., O. Legrini, M. Hohl, T. Müller and A.M. Braun, “Industrial wastewater treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction”, *Chem. Eng Process*, **36**, 397-405 (1997).

Pignatello, J.J. “Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide”, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951 (1992).

Quesada Peñate, I., C. Julcour Lebigue, U.J. Jauregui Haza, A.M. Wilhelm and H. Delmas, “Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – catalytic wet air oxidation on activated carbons”, *J. Hazard. Mat.*, **221-222**, 131-138 (2012).

Quesada-Peñate, I., U. J. Jáuregui-Haza, A. M. Wilhelm and H. Delmas, “Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática”, *Rev. CENIC Cienc. Biol.*, **40**, 173-179 (2009a).

Quesada Peñate, I., C. Julcour Lebigue, U.J. Jauregui Haza, A.M. Wilhelm and H. Delmas, “Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions”, *Ultrason. Sonochem.*, **16**, 610-616 (2009b).

Safarzadeh-Amiri, A., J.R. Bolton and S.R. Cater, “Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water”, *Water Res.*, **31**, 787-798 (1997).

Safarzadeh-Amiri, A., J.R Bolton and S.R. Cater, “The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes”, *J. Adv. Oxidat. Technol.*, **1**, 18-26 (1996).

Sang, K., C. Jaeweon, K. In, V. Brett and S. Shane, "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters", *Water Res.*, **41**, 1013-1021 (2007).

Santos-Juanes Jordá, L., M.M. Ballesteros Martín, E. Ortega Gómez, A. Cabrera Reina, I.M. Román, Sánchez, J.L. Casas López and J.A. Sánchez Pérez, "Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency", *J. Hazard. Mat.*, **186**, 1924-1929 (2011).

Tauxe-Wuersch, A., L.F. De Alencastro, D. Grandjean and J. Tarradellas "Occurrence of several acidic drugs in sewage treatments plants in Switzerland and risk assessment", *Water Res.*, **39**, 1761-1772 (2005).

Thomas, K., C. Dye, M. Schlabach and K. Langford, "Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works", *J. Environ. Monit.*, **9**, 1410-1418 (2007).

Torun, M., Ö. Gültekin, D. Şolpan and O. Güven, "Mineralization of paracetamol in aqueous solution with advanced oxidation processes", *Environ. Technol.*, **36**, 970-982 (2014).

Yang, L., L.E. Yu and M.B. Ray, "Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis", *Water Res.*, **42**, 3480 – 3488 (2008).

Yanxiang, L., W. Kun, D. Nansheng and W. Feng, "Photodegradation of paracetamol in montmorillonite KSF suspension", *React. Kinet., Mechan. Catal.*, **99**, 493-502 (2010).