



**HAL**  
open science

# Metodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmaceuticos

Isariebel Quesada Penate

► **To cite this version:**

Isariebel Quesada Penate. Metodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmaceuticos. Food and Nutrition. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT; Universidad de La Habana (Cuba), 2009. Español. NNT : 2009INPT013G . tel-04391385

**HAL Id: tel-04391385**

**<https://theses.hal.science/tel-04391385>**

Submitted on 12 Jan 2024

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*  
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

---

Présentée et soutenue par

**Isariebel QUESADA PEÑATE**  
Le 27 mars 2009

### **METODOS NO CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON PRODUCTOS FARMACEUTICOS** *TRAITEMENTS D'EAU POLLUEE PAR DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES*

---

#### JURY

Yuri AGUILERA	Président
Josep FONT	Rapporteur
Carlos MENENDEZ	Rapporteur
Antonio Carlos TEIXEIRA	Examineur
Martine URRUTIGOITY	Examineur
Claire ALBASI	Examineur
Anne-Marie WILHELM	Directeur de thèse
Ulises JAUREGUI-HAZA	Directeur de thèse

---

**Ecole doctorale :** Mécanique Energétique Génie Civil Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :** Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

**Directeurs de Thèse :** Pr. A.M. WILHELM, Pr. U. JAUREGUI-HAZA

**CENTRO DE QUIMICA FARMACÉUTICA.  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA.**

**INSTITUTO NACIONAL POLITECNICO DE TOULOUSE-ESCUELA NACIONAL  
SUPERIOR DE INGENIEROS EN ARTES QUIMICAS Y TECNOLOGICAS.  
LABORATORIO DE REACTORES.**

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS.**

**METODOS NO CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS  
CONTAMINADAS CON PRODUCTOS FARMACEUTICOS.**

**Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas.**

**ISARIEBEL QUESADA PEÑATE**

**Ciudad de La Habana, Cuba – Toulouse, Francia**

**2009**

**CENTRO DE QUIMICA FARMACÉUTICA.**

**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA.**

**INSTITUTO NACIONAL POLITECNICO DE TOULOUSE-ESCUELA NACIONAL  
SUPERIOR DE INGENIEROS EN ARTES QUIMICAS Y TECNOLOGICAS.**

**LABORATORIO DE REACTORES.**

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS.**

**METODOS NO CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS  
CONTAMINADAS CON PRODUCTOS FARMACEUTICOS.**

**Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas.**

**Autor: M. Sc. Ing. ISARIEBEL QUESADA PEÑATE**

**Tutores: Prof. Dr. Anne Marie Wilhelm**

**Prof. Dr. Ulises Jáuregui Haza**

**Ciudad de La Habana, Cuba – Toulouse, Francia**

**2009**

*La science nous apprend aussi la fragilité du savoir...La recherche, elle, se vit au temps présent, avec ses erreurs, ses difficultés, son manque de crédits, de reconnaissance. Nous, nous sommes trompés, mais à partir de nos erreurs, d'autres choses sont réalisées.*

*Science et Avenir.*

*Jean Didier Vincent*

*La ciencia nos enseña también la fragilidad del conocimiento.... La investigación, se vive en tiempo presente, con sus errores, sus dificultades, su falta de crédito y de reconocimiento. Nos podemos equivocar pero a partir de nuestros errores, otras cosas nuevas se realizan.*

*Ciencia y Futuro.*

*Jean Didier Vincent*

## AGRADECIMIENTOS

Muchas gracias al INP-ENSIACET y al LGC de Toulouse por abrir las puertas de sus laboratorios donde fue realizada la parte experimental de la tesis. Al programa ramal del MINSAP y QUIMEFA en Cuba y a la red PHIPHARIA por el financiamiento. Gracias también a PYCA-VEOLIA y al CIPIMM por el suministro de los carbones activados.

Quiero agradecer de forma especial, a mi tutor y amigo Dr. Ulises Jáuregui por haber dirigido esta tesis y por haber depositado su confianza en mí. Gracias por todos los conocimientos transmitidos, pero sobre todo gracias por tu optimismo que permitió, no me sintiera sola, a lo largo de esta prueba. Gracias por todos esos correos de aliento cuando el estrés se apoderaba de mí.

Agradezco a la Dra Anne Marie Wilhelm por sus sugerencias pero sobre todo por su compañía en los momentos difíciles de mi estancia en Francia y por su calidad como persona. Al Dr Henri Delmas por haberme recibido en su equipo, por haber garantizado desde el punto de vista material, todo lo necesario y por sus comentarios.

Un agradecimiento especial, para quien a lo largo de estos dos años, sin importar el número de estudiantes a su cargo, estuvo pendiente de mi trabajo y de todo cuanto yo pudiera necesitar. Gracias Carine por transmitirme tus conocimientos, por tus sugerencias y críticas que sin dudas contribuyeron a enriquecer este trabajo.

Gracias a los técnicos de la plataforma del laboratorio de Ingeniería Química, sobre todo a Martine Auriol por las múltiples muestras de amistad y por todas esas horas pasadas analizando mis carbones activados. Muchas gracias también a Inés de Abando Iturriaga y a Son Le Thanh, los dos estudiantes con quien tuve la oportunidad de compartir el trabajo experimental de la tesis.

Como olvidar a todos esos amigos del equipo que hicieron de mi estancia en Francia algo más que una estancia de doctorado. A los mosqueteros Cathy, Amit y Carmen que desde un principio me admitieron en su grupo, me ayudaron y compartieron conmigo los momentos de dudas, de tristeza, de alegría y de mucho, mucho pero mucho estrés. Muchas gracias a ustedes.

A los amigos que, fuera del laboratorio, me ayudaron a comprender que la vida es mucho más rica y está llena de momentos felices. Gracias Lucho, Edison y Claudia. Gracias a todos los extranjeros del LGC con quienes me enriquecí enormemente desde el punto de vista cultural. Gracias Nancy, Maha, Dominique, Jeon Seup, Patricia.

Muchas gracias a esos amigos especiales que me permitieron conocer que Cuba no está aislada ni sola y que cuenta con un montón de hermanos en Francia. Primeramente gracias a Michelle Claverie, tu fuiste para mí como una segunda madre, gracias a ti, a tu compañía y a la de tu familia (Edmee, Iván y Lola) pude dejar de marcar en el almanaque, con cruces rojas, cada día que pasaba en Francia. Gracias

también a Henri, Odile, Eliane, Jack y Jacqueline y a todo el resto de la tropa de Francia-Cuba, ustedes son parte integrante de mis gratos recuerdos de Francia, las comidas en familia, la piscina, el mojito, la comida de Mazerés para recaudar fondos y enviar la ambulancia a Cuba y otros tantos recuerdos, gracias amigos.

A mis compañeros del departamento de Tecnología, Alain, Ivonne, Jhoanys, Mayte, los Danieles, y Harylin que en la recta final vencieron conmigo los momentos difíciles de cambio.

A mi compañero en la vida, Jean Louis, te agradezco de todo corazón por las horas que dedicaste a arreglar los “pequeños” problemas de mis “manips” y por las infinitas horas que pasaste cogiendo muestras. Tú sabes bien que esta tesis también es tuya. Gracias por la paciencia infinita demostrada en estos últimos meses, los más difíciles y estresantes.

Por último, pero no porque sea menos importante, gracias a mi familia que durante todo este tiempo me apoyó en todos los sentidos. Gracias a mi prima Ariadna por sus correos y consejos. Gracias a Jesús, a mi hermano, a mi papá y especialmente a mi madre que cuidaron de Ñoña y dedicaron todos sus esfuerzos a terminar la construcción de mi casa. Gracias mamá, tu supiste despertar en mí, las ansias de superarme y de llegar, un día, a ser doctora. Sepan que sin ustedes, sin el apoyo recibido en mis momentos tristes, seguro no hubiera podido terminar.

A todos ustedes y a aquellos que, sin querer, pude haber olvidado. Muchísimas gracias.

*A mi madre,  
a mi familia y  
a mi esposo.*

## SINTESIS

En la presente tesis se reflejan los estudios realizados en el tratamiento de disoluciones modelos de levodopa y paracetamol, representativas de los residuales acuosos de la Industria Farmacéutica, mediante técnicas convencionales como la adsorción y por tratamientos no convencionales como el ultrasonido, la oxidación húmeda catalítica y el proceso ADOX, utilizando carbones activados como catalizadores.

Entre los nuevos aportes al conocimiento científico del trabajo se encuentran los siguientes:

- el reporte, por primera vez, del tratamiento de la levodopa y el paracetamol mediante el uso del ultrasonido. La evaluación, por primera vez, de la inhibición de los efluentes de la sono-oxidación.

- el reporte, por primera vez, de las isotermas de adsorción de la levodopa y el paracetamol en los carbones activados L27, S23 y C1, con una alta capacidad de adsorción en todos los casos. La demostración de la factibilidad del uso de un carbón activado obtenido a partir de materias primas cubanas. El equilibrio de adsorción se describió por distintos modelos y se obtuvo que los modelos de tres parámetros ofrecieron menores errores y valores del criterio AICc aunque con amplios intervalos de confianza para el parámetro K. Se demostró que las propiedades de la superficie química del carbón activado juegan un papel importante en la adsorción de la levodopa y el paracetamol.

- se demostró, al estudiar la cinética de la oxidación húmeda catalítica del paracetamol en un reactor discontinuo y el proceso secuencial adsorción-oxidación, que las propiedades morfológicas y los grupos superficiales presentes en el carbón activado juegan un papel fundamental cuando el mismo es reutilizado durante varios ciclos de oxidación. Se demostró la conveniencia de utilizar carbones activados con una alta relación volumen de mesoporos/volumen de microporos y grupos ácidos en su superficie para mantener la eficiencia a largo plazo de los carbones activados.

- se demostró el carácter inhibitorio de disoluciones concentradas de levodopa (100 y 200 mg/L) y paracetamol (200 mg/L). Igualmente se comprobó que los efluentes obtenidos del proceso de oxidación húmeda catalítica no son inhibitorios y poseen una mejor asimilación por parte de los microorganismos presentes en un lodo activado.

## **RESUME**

Des solutions modèles de lévodopa et de paracétamol, représentatives d'effluents pharmaceutiques, ont été traitées par adsorption et par des techniques non conventionnelles comme les ultrasons, l'oxydation en voie humide catalytique et le procédé séquentiel adsorption-oxydation ADOX, en utilisant des charbons actifs comme adsorbants et/ou catalyseurs. Les isothermes d'adsorption des deux composés sur trois charbons actifs ont été caractérisées, puis en oxydation, la puissance et la fréquence optimales des ultrasons ont été déterminées. Enfin, les études de cinétique d'oxydation catalytique en réacteur discontinu et du procédé séquentiel adsorption-oxydation en lit fixe ont montré que les propriétés morphologiques et les groupes superficiels présents sur le charbon actif jouent un rôle fondamental quand ce dernier est réutilisé pour plusieurs cycles d'oxydation.

## **SUMMARY**

The treatment of model aqueous solutions of paracetamol and levodopa, similar to those of pharmaceutical effluents, was studied. Adsorption and non conventional techniques, such as ultrasound, catalytic wet air oxidation and the sequential adsorption-oxidation AD-OX process, were evaluated. The activated carbons were used as adsorbents and catalysts. The adsorption isotherms of both products were experimentally determined on three activated carbons and then, the corresponding mathematical models were fitted. For oxidation under US, the optimal values of the ultrasonic power and frequency were determined. Finally, the kinetic study of CWAO of paracetamol and levodopa in a batch reactor and the sequential adsorption-oxidation of paracetamol in a fixed bed column showed that the morphological properties and the surface groups of activated carbons play an important role for the recycling of the carbons as catalysts.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.	1
1. CONTAMINACION DE LAS AGUAS CON PRODUCTOS FARMACEUTICOS Y TRATAMIENTOS NO CONVENCIONALES.	7
1.1. Características de las aguas contaminadas con fármacos.	8
1.1.1. Tipos de medicamentos presentes en diferentes cuerpos de agua.	8
1.1.2. Ecotoxicidad de los productos farmacéuticos.	9
1.1.3. Biodegradabilidad de las aguas residuales de la industria farmacéutica y las instalaciones hospitalarias.	11
1.2. Estrategias para enfrentar la problemática de la contaminación con fármacos.	13
1.3. Vías alternativas en el tratamiento de contaminantes farmacéuticos.	14
1.3.1. Los Procesos Avanzados de Oxidación.	14
1.3.2. El ultrasonido.	17
1.3.2.1. La cavitación acústica, efecto químico en medio acuoso y parámetros que la determinan.	18
1.3.2.2. Los reactores sonoquímicos y las condiciones óptimas de operación en la degradación de contaminantes orgánicos..	21
1.3.2.3. Degradación de contaminantes orgánicos mediante el ultrasonido.	24
1.3.3. La oxidación húmeda y la oxidación húmeda catalítica.	27
1.3.3.1. Aplicación del carbón activado como catalizador en la oxidación húmeda catalítica .	29
1.3.3.2. Actividad y estabilidad de los carbones activados.	29
1.3.3.3. Degradación de contaminantes orgánicos mediante la oxidación húmeda catalítica.	32
1.4. Conclusiones	35
2. TRATAMIENTO SONOQUÍMICO DE DISOLUCIONES MODELOS DE LEVODOPA Y PARACETAMOL.	37
2.1. Introducción.	38

2.2. Materiales y métodos.	39
2.2.1. Reactivos.	39
2.2.2. Equipamiento y modo operatorio.	39
2.2.2.1. Determinación de la influencia de los parámetros de operación y del mecanismo de reacción.	41
2.2.2.2. Intensificación del ultrasonido con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	41
2.2.3. Métodos analíticos.	42
2.2.3.1. Cromatografía Líquida de Alta Resolución.	42
2.2.3.2. Demanda Química de Oxígeno.	42
2.2.3.3. Demanda Bioquímica de Oxígeno.	43
2.2.3.4. Pruebas respirométricas.	44
2.3. Resultados y su discusión.	45
2.3.1. Determinación de la potencia calorimétrica.	45
2.3.2. Influencia de los parámetros de operación en la degradación de la levodopa y el paracetamol.	45
2.3.3. Mecanismo de reacción de la sonólisis de la levodopa y del paracetamol.	54
2.3.4. Biodegradación e inhibición de los efluentes del proceso de sono-oxidación de la levodopa y del paracetamol.	56
2.3.5. Influencia de la presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en el sistema.	58
2.4 Conclusiones	59
3. OXIDACION CATALITICA DE LAS DISOLUCIONES MODELOS DE LEVODOPA Y PARACETAMOL.	61
3.1. Introducción.	62
3.2. Materiales y métodos.	63
3.2.1. Carbones, gases, disolventes y reactivos.	63
3.2.2. Métodos analíticos para la caracterización de los carbones activados.	63
3.2.2.1. Análisis elemental.	64
3.2.2.2. Espectroscopía ICP-AES.	64
3.2.2.3. Picnometría de Helio.	65
3.2.2.4. Análisis termogravimétrico.	65

3.2.2.5. La porosimetría de nitrógeno.	66
3.2.2.6. Determinación de los grupos químicos de la superficie.	66
3.2.2.7. Determinación del pH en el punto de cero carga.	67
3.2.3. Ensayos de adsorción de la levodopa y el paracetamol en los carbones activados.	67
3.2.4. Ensayos de oxidación catalítica de la levodopa y el paracetamol en un reactor agitado.	67
3.2.5. Ensayos de oxidación catalítica del paracetamol en un reactor de lecho fijo mediante el proceso ADOX.	69
3.2.6. Demanda Química de Oxígeno y ensayos respirométricos.	71
3.3 Resultados y su discusión.	72
3.3.1. Caracterización estructural, morfológica y composición química de los carbones activados.	72
3.3.2. Isotermas de adsorción de la levodopa y el paracetamol sobre los carbones activados.	77
3.3.3. Oxidación catalítica de la levodopa y el paracetamol en reactor agitado.	84
3.3.3.1. Etapa de adsorción.	85
3.3.3.2. Etapa de oxidación. Influencia de los parámetros de operación	86
3.3.3.3 Etapa de oxidación. Actividad y estabilidad de los catalizadores	90
3.3.3.4 Biodegradación e inhibición de los efluentes del proceso de oxidación.	96
3.3.4. Estudios preliminares del proceso secuencial adsorción-oxidación catalítica del paracetamol en carbón activado.	98
3.4 Conclusiones	104
CONCLUSIONES GENERALES	106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXOS	129

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Pág.
1.1.	Posibles sitios de reacción en medios homogéneos bajo la acción del ultrasonido.	19
1.2.	Tipos de reactores ultrasónicos más comúnmente utilizados.	22
2.1.	Montaje experimental del reactor ultrasónico.	40
2.2.	Efecto de la concentración inicial en la degradación sonoquímica de la levodopa y el paracetamol.	46
2.3.	Degradación de la levodopa y el paracetamol a diferentes frecuencias ultrasónicas.	50
2.4.	Influencia de la potencia ultrasónica (Pcal) en la degradación de la levodopa y el paracetamol.	51
2.5.	Velocidad inicial de degradación y porcentaje de remoción del paracetamol bajo ultrasonido a diferentes pH.	53
2.6.	Velocidad inicial de degradación y porcentaje de remoción de la levodopa bajo ultrasonido a diferentes pH.	54
2.7.	Efecto de la adición de n-butanol en la degradación de la levodopa y el paracetamol	55
2.8.	DBO de las disoluciones de 100 mg/L de levodopa y paracetamol antes y después del tratamiento ultrasónico.	57
2.9.	Influencia del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sobre la sonólisis de la levodopa y el paracetamol.	59
3.1.	Esquema de la caracterización de los ACs.	64
3.2.	Esquema del reactor agitado de alta presión.	69
3.3.	Esquema del reactor catalítico de lecho fijo.	70
3.4.	Temperaturas de descomposición de los grupos superficiales presentes en los ACs.	74
3.5.	Análisis termogravimétrico de los ACs vírgenes.	75
3.6.	Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para los tres ACs.	75
3.7.	Volumen de poros incremental respecto al tamaño de los poros para los tres ACs.	76
3.8.	Isotermas de adsorción de la levodopa a 25 °C.	78
3.9.	Isotermas de adsorción del paracetamol a 25 °C.	79

FIGURA		Pág.
3.10.	Primer ciclo adsorción-oxidación del paracetamol y la levodopa en los tres carbones activados en el reactor agitado.	85
3.11.	Degradación térmica y oxidación no catalítica de la levodopa y el paracetamol.	87
3.12.	Influencia de los parámetros de operación en la oxidación catalítica del paracetamol (AC L27).	88
3.13.	Reuso del AC L27 durante cinco ciclos de oxidación.	92
3.14.	Cantidad de paracetamol adsorbida en los ACs durante la reutilización.	93
3.15.	Conversión del paracetamol y disminución de la DQO durante cinco ciclos de oxidación con los diferentes ACs.	94
3.16.	Pruebas respirométricas de la disolución modelo de paracetamol y del efluente de la CWAO.	97
3.17.	Fase de adsorción del paracetamol en un lecho fijo en los carbones L27 y S23.	99
3.18.	Evolución de la concentración de paracetamol durante la reutilización de los ACs L27 y S23 durante dos ciclos de oxidación en un lecho fijo.	100
3.19.	Evolución de la concentración de paracetamol y la DQO durante dos ciclos de oxidación en un lecho fijo con el AC L27.	102
3.20.	Evolución de la concentración de paracetamol y la DQO durante dos ciclos de oxidación en un lecho fijo con el AC S23.	103

## LISTA DE TABLAS

TABLA		Pág.
1.1.	Presencia de medicamentos en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos.	9
1.2.	Caracterización de efluentes de plantas productoras de medicamentos y hospitales.	11
1.3.	Uso de los AOPs para la degradación de aguas contaminadas con fármacos.	16
1.4.	Condiciones óptimas de operación para la degradación de contaminantes orgánicos en un reactor sonoquímico.	23
1.5.	Uso del ultrasonido en la degradación de diferentes contaminantes.	25
1.6.	Aplicación de la CWAO en la degradación de compuestos orgánicos.	33
2.1.	Propiedades físico-químicas de la levodopa y el paracetamol.	38
2.2.	Reactivos empleados en la degradación sonoquímica de la levodopa y el paracetamol.	39
2.3.	Volúmenes y concentraciones correspondientes de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> utilizadas en la intensificación del ultrasonido.	42
2.4.	Potencia real en el reactor ultrasónico (Pcal) para las diferentes condiciones de potencia y frecuencia.	45
2.5.	Constantes de velocidad de pseudo primer orden para la degradación de disoluciones de levodopa y paracetamol.	48
2.6.	Conversión y remoción de la DQO después de 8 horas de sonicación a 574 kHz, 20°C y 32 W.	48
2.7.	Biodegradación e inhibición de las disoluciones de levodopa y paracetamol y del efluente del tratamiento ultrasónico.	56
3.1.	Condiciones de operación para la oxidación húmeda catalítica de las disoluciones modelos de levodopa y paracetamol en el reactor agitado.	68
3.2.	Condiciones experimentales de la etapa de oxidación del proceso ADOX del paracetamol en el lecho fijo.	71
3.3.	Caracterización estructural y de la química de la superficie de los carbones activados L27, S23 y C1.	73

TABLA		Pág.
3.4.	Propiedades morfológicas de los ACs.	77
3.5.	Modelos de las isothermas de adsorción.	82
3.6.	Análisis de regresión para los diferentes modelos de la isoterma de adsorción de la levodopa en los tres ACs.	83
3.7.	Análisis de regresión para los diferentes modelos de la isoterma de adsorción del paracetamol en los tres ACs.	84
3.8.	Cantidad de paracetamol adsorbida en el carbón activado al final del primer ciclo.	86
3.9.	Eficiencia del proceso de adsorción, de oxidación y eficiencia total bajo diferentes condiciones de operación con el AC L27.	89
3.10.	Cantidad de paracetamol adsorbida, conversión y remoción de la DQO de la etapa de oxidación en presencia de los catalizadores vírgenes.	91
3.11.	Propiedades morfológicas y contenido de oxígeno de los ACs después de cinco ciclos de reuso.	95
3.12.	Análisis termogravimétrico. Pérdida en peso entre 200 y 700 °C de los ACs vírgenes y reusados durante cinco ciclos de oxidación.	96
3.13.	Análisis elemental y por adsorción de gases de los carbones L27 y S23 después de su utilización en la oxidación catalítica del paracetamol en el lecho fijo.	101

## NOMENCLATURA.

a	Parámetro de ajuste en los modelos de adsorción ( $\text{mg/g}_{\text{AC}}$ o $\text{mg}^\gamma \cdot \text{L}^{1-\gamma} \cdot \text{g}_{\text{AC}}^{-1}$ )
C o $C_0$	Concentración o concentración inicial ( $\text{g/L}$ o $\text{mg/L}$ )
$C_{0,\text{ox}}$	Concentración inicial de la fase de oxidación de los procesos CWAO y ADOX ( $\text{mg/L}$ )
$C_e$	Concentración de equilibrio del adsorbato en la fase acuosa ( $\text{mg/L}$ )
$C_p$	Capacidad calorífica del agua ( $\text{J/kg/K}$ )
$C_f$	Concentración del fármaco al final de la adsorción ( $\text{mg/L}$ )
d	Tamaño medio de partícula ( $\mu\text{m}$ )
$d_p$	Diámetro de poros ( $\text{Å}$ )
$\Delta d$	Rango del tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )
F	Frecuencia ultrasónica ( $\text{kHz}$ o $\text{MHz}$ )
I	Intensidad ultrasonora ( $\text{W/cm}^2$ )
k	Constante cinética de pseudo primer orden ( $1/\text{min}$ )
k	Número de parámetros de los modelos de adsorción
K	Constante de equilibrio de los modelos de adsorción ( $\text{L/mg}$ o $\text{L}^\gamma \cdot \text{mg}^{-\gamma}$ o $\text{mg}^{1-\gamma} \cdot \text{L}^\gamma \cdot \text{g}_{\text{AC}}^{-1}$ )
n	Número de réplicas en una serie de experimentos
m	Masa de agua ( $\text{kg}$ )
$m_{\text{cat}}$	Masa de catalizador ( $\text{g}$ )
P	Presión ( $\text{MPa}$ o $\text{bar}$ )
$P_T$	Presión ( $\text{bar}$ )
P o $P_{\text{cal}}$	Potencia ultrasónica o calorimétrica ( $\text{W}$ )
$P_{\text{g/t}}$	Potencia enviada al transductor ( $\text{W}$ )
$P_G$	Potencia global ( $\text{W}$ )
$p_{\text{O}_2}$	Presión parcial de oxígeno ( $\text{MPa}$ o $\text{bar}$ )
$P_{\text{OW}}$	Coefficiente de partición octanol/agua
$P_v$	Potencia de vacío ( $\text{W}$ )
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	pH del punto de cero carga
pKa	Constante de disociación ácida
PM	Peso molecular

$P/P_0$	Presión relativa
$q$	Cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente ( $\text{mg/g}_{\text{AC}}$ )
$q_e$	Concentración de equilibrio del adsorbato en la fase adsorbida ( $\text{mg/g}_{\text{AC}}$ )
$q_{\text{max}}$	Capacidad total del adsorbente ( $\text{mg/g}_{\text{AC}}$ )
$R^2$ o $r^2$	Coefficiente de correlación
$r$	Relación volumen mesoporos/ volumen microporos
RSS	Suma de los cuadrados
SEE	Error relativo promedio (%)
$S_{\text{BET}}$	Superficie específica de los carbones, calculada por el método BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$t$	Tiempo (seg)
$T$	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ o $\text{K}$ )
$t_R$	Tiempo de residencia (h)
$V$	Volumen (L, mL, $\mu\text{L}$ )

***Símbolos griegos:***

$\lambda$	Longitud de onda (nm)
$\rho$	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ o $\text{kg/m}^3$ o $\text{kmol/m}^3$ )
$\gamma$	Parámetro de heterogeneidad en los modelos de adsorción

***Abreviaciones:***

AC o ACs	Carbón activado o carbones activados
ADOX	Proceso combinado adsorción-oxidación húmeda catalítica
$\text{AIC}_c$	Criterio de Akaike corregido
AOP	Procesos avanzados de oxidación
ATG	Análisis termogravimétrico
BJH	Metodo de Barrett, Joyner y Halenda
CWAO	Oxidación Húmeda Catalítica
C1	Carbón cubano C1
DBO o $\text{DBO}_5$	Demanda Bioquímica de Oxígeno o Demanda Bioquímica de Oxígeno a los cinco días.

DQO	Demanda Química de Oxígeno
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
L27	Carbón comercial Pyka L27
S23	Carbón comercial Pyka S23
WAO	Oxidación Húmeda

## ***INTRODUCCIÓN***

La reducción o incluso la pérdida total del agua afecta al 40 % de la población mundial debido a razones políticas, económicas o climatológicas (WHO, 2000). Además, más del 25 % de la población sufre de problemas higiénicos y de salud relacionados con el agua. A pesar de las actividades de las Naciones Unidas en este sentido, 1100 millones de personas en el mundo no cuentan hoy con agua potable, fundamentalmente en países subdesarrollados de África, Asia y América Latina (García, 2006).

El agua potable no es solamente un recurso limitado, sino también el elemento central de la vida de cualquier especie en nuestro planeta. El desarrollo de la sociedad de consumo conlleva al aumento de la actividad industrial y, por consiguiente, a la creación de una enorme cantidad de sustancias químicas que entran al ciclo del agua a través de diferentes vías. Este hecho pone en peligro el frágil equilibrio natural del cual depende la vida en la tierra.

La Industria Farmacéutica no es la excepción, miles de moléculas activas diferentes se usan actualmente en el mundo para combatir o prevenir enfermedades y cientos de nuevos productos se sintetizan cada año para reemplazar otros ya obsoletos (Zuccato et al., 2005).

En los últimos 15 años diferentes reportes demuestran que los fármacos representan una nueva clase de contaminantes del medio ambiente. Estos productos incluyen antibióticos, hormonas, analgésicos, tranquilizantes y los productos de la quimioterapia suministrados a los pacientes con cáncer. La contaminación proviene no sólo de las excreciones, donde una parte importante del fármaco es eliminado del cuerpo sin metabolizarse, sino que proviene también de la fabricación y disposición inadecuada de los desechos de estos productos (Boxall, 2004). Los fármacos han sido encontrados en aguas superficiales, en aguas subterráneas e incluso en el agua potable (Montague, 2006).

El primer estudio sobre la contaminación por productos farmacéuticos tuvo lugar en una planta de tratamiento de residuales de Kansas City en 1976. Los resultados fueron publicados en la literatura científica y luego ignorados por 15 años (Hignite y Azarnoff, 1977). En 1992, investigadores alemanes que trabajaban en la búsqueda de herbicidas en agua, encuentran el ácido clofibrico (Heberer y Stan, 1997). En el mismo año, en Alemania, Dinamarca, y Suecia se encuentra este compuesto en ríos, lagos y en el Mar del Norte. A partir de los resultados de este trabajo, algunos investigadores norteamericanos comienzan a prestar atención al tema de los medicamentos en el medio ambiente (Raloff, 1998).

Científicos alemanes reportan que sea cual sea el cuerpo de agua escogido pueden encontrarse entre 30 y 60 productos farmacéuticos (Raloff, 1998). La concentración de estos productos en el agua es del orden de los ppb, comparable con los niveles a los cuales se encuentran los pesticidas (Buser y Muller, 1998).

Uno de los fármacos más ampliamente encontrado y en mayores concentraciones es el paracetamol, producto que puede encontrarse en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento, ríos y lodos (Bound y Voulvoulis, 2006; Gómez et al., 2006; Kinney et al., 2006; Thomas et al. 2007; Sang et al., 2007; Al-Rifai et al., 2007).

Lamentablemente los medicamentos son diseñados para que posean determinadas características, por ejemplo, aproximadamente el 30 % de los medicamentos son lipofílicos, que significa que se disuelven en grasa pero no en agua. Esta característica le permite a estos compuestos pasar a través de las membranas de la célula y actuar dentro de las mismas. Por otro lado, los medicamentos se diseñan para que sean persistentes, por lo que mantienen su estructura química un tiempo suficientemente grande como para ejercer su acción terapéutica, así que una vez que entran al medio ambiente persisten en el mismo.

Incluso, si la concentración de los productos farmacéuticos en aguas residuales, superficiales y subterráneas es baja, los investigadores se preguntan cuál es el efecto a largo plazo de un cóctel diluido de pesticidas antibióticos, hormonas, analgésicos, tranquilizantes y los productos de la quimioterapia. Por supuesto, no existe respuesta todavía para esta pregunta pues se debe tener en cuenta las múltiples interacciones que pueden ocurrir en una mezcla de químicos tan compleja.

El problema de la contaminación de las aguas con fármacos, se debe fundamentalmente a la inexistencia o a la insuficiencia de los sistemas actuales de tratamiento para disminuir la concentración de los mismos. El tratamiento inadecuado de las aguas contaminadas con productos farmacéuticos conlleva, inevitablemente, al deterioro de los cuerpos de agua.

La incapacidad de los sistemas biológicos para remover de manera eficiente algunos contaminantes industriales tóxicos o recalcitrantes impone el desarrollo de nuevas tecnologías. La existencia de una legislación medioambiental cada vez más rigurosa (EEC, 1991; EC, 2001; Instituto Nacional de Ecología, 1994; Conseil Fédéral Suisse, 1998) ha intensificado la búsqueda de estos nuevos métodos de tratamiento entre los cuales se encuentran los procesos avanzados de oxidación.

Glaze et al. (1987) definen los procesos avanzados de oxidación (AOPs, del inglés Advanced Oxidation Processes) por vez primera, como aquellos procesos que, a temperatura y presión ambiental, generan radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) en cantidades suficientes para producir la purificación del agua. Los radicales  $\bullet\text{OH}$  atacan la mayor parte de las moléculas orgánicas (Sarría, 2003) y su baja selectividad los convierte en un excelente candidato para un oxidante que debe ser usado para el tratamiento de aguas residuales. La versatilidad de los AOPs viene dada por el hecho de que existen diferentes vías para producir los radicales  $\bullet\text{OH}$ . Las principales ventajas de estos métodos 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 alto costo de operación.

El ultrasonido es un AOP que se encuentra en la actualidad en pleno proceso de desarrollo y en el cual el mecanismo responsable de la degradación de los contaminantes es la cavitación acústica. La principal ventaja de este método de tratamiento es el uso de temperaturas y presiones ambientales, sin la adición de agentes químicos oxidantes al medio (Gogate et al., 2001). Por otro lado su principal desventaja es la ineficiencia energética de la cavitación que necesita de grandes cantidades de energía a la entrada del sistema. Esta es la razón por la cual se prefiere el uso del ultrasonido acompañado de otras fuentes de energía como los rayos UV (Adewuyi, 2005) u otros agentes oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno o los iones ferrosos (Liang et al., 2008; Bremner et al., 2008; Zhou et al., 2008; Gogate, 2008 b).

El ultrasonido ha sido ampliamente utilizado en la remoción de contaminantes en soluciones modelos, sin embargo su uso en la degradación de efluentes reales ha sido poco reportado. La escasa bibliografía disponible al respecto sugiere que el ultrasonido no es un proceso eficiente para el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes (Commenges et al., 2000), sin embargo, puede utilizarse para reducir la carga contaminante hasta un cierto límite y acompañarse de procesos biológicos posteriores (Sangave y Pandit, 2004; Atanassova et al., 2005).

Por otro lado, la oxidación húmeda no catalítica (WAO, del término en inglés Wet Air Oxidation) se ha ganado un lugar especial entre los ingenieros sanitarios. Esta tecnología, patentada por vez primera hace más de 50 años por Zimmerman (1950), se basa en la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en la fase líquida, utilizando para ello oxígeno o aire, como agente oxidante. Esta tecnología se considera una tecnología limpia por cuanto no utiliza reactivos químicos peligrosos y los productos finales (cuando la mineralización es completa) son el dióxido de carbono y el agua. No obstante, una de las limitaciones de este proceso es la necesidad de emplear temperaturas entre 150 y 350 °C y presiones entre 20 y 200 bar para alcanzar un grado de mineralización importante en un periodo de tiempo aceptable (Bhargava et al., 2006). Cuando no se utilizan altas presiones y temperaturas o cuando el tiempo de residencia no es suficiente, la oxidación de los compuestos orgánicos es parcial y se obtienen ácidos carboxílicos de pequeño peso molecular. Las desventajas de este método han conducido al desarrollo de catalizadores que permiten utilizar condiciones más suaves de temperatura y presión así como obtener mayores grados de mineralización en periodos de tiempo más cortos, dando lugar al nacimiento de la Oxidación Húmeda Catalítica (CWAO, del inglés Catalytic Wet Air Oxidation).

Los catalizadores homogéneos, tales como los iones de cobre en solución o el reactivo de Fenton que combina sales de hierro con peróxido de hidrógeno, pueden ser muy efectivos en la oxidación de compuestos orgánicos (Eftaxias, 2002). Sin embargo, su uso posee la desventaja de la necesaria recuperación del catalizador al final del tratamiento ya que los iones metálicos son contaminantes en si mismos.

Por otro lado, el paso de separación del catalizador del sistema reaccionante en la catálisis heterogénea es más fácil que en la catálisis homogénea lo que la convierte en una opción más atractiva. Varios catalizadores han sido estudiados, fundamentalmente metales preciosos, metales nobles y óxidos metálicos o la mezcla de ambos (Eftaxias, 2002; Manole et al., 2007). Con menos frecuencia se ha hecho referencia al uso del carbón activado (AC, del inglés Activated Carbon) como catalizador sin ninguna otra fase activa (Fortuny et al., 1998; Suwanprasop et al., 2005; Santos et al., 2005; Eftaxias et al., 2006). Los catalizadores heterogéneos han mostrado excelentes resultados a escala de laboratorio pero su aplicación industrial se ha visto afectada por la inexistencia de catalizadores con una eficiencia catalítica estable durante largos periodos de tiempo. Estos catalizadores tienden a desactivarse ya sea por el lavado de la fase activa y/o la contaminación de los mismos o por la deposición de material carbonáceo en su superficie (Eftaxias, 2002).

Para la selección del proceso que debe emplearse en cada caso, debe tenerse en cuenta la composición del efluente, la conversión deseada, el flujo y por supuesto la economía del proceso. Ofrecer soluciones globales que puedan ser aplicadas en todos los casos, es casi imposible. No obstante, puede decirse que la oxidación húmeda es aconsejable en el caso de residuales con una alta Demanda Química de Oxígeno (DQO 10-100 g/L) mientras los procesos avanzados de oxidación podrán aplicarse para aguas residuales con una menor carga (Andreozzi et al., 1999).

A partir de todo lo anteriormente expuesto, se puede afirmar que la presencia de fármacos en el medio ambiente es un tema de indiscutible actualidad. La mayor parte de los trabajos, realizados en este sentido, provienen de los países desarrollados pues ellos cuentan con los recursos necesarios para enfrentar estas investigaciones, sin embargo y sin lugar a dudas, la contaminación existe también en los países en vías de desarrollo. Si se tiene en cuenta la tasa de crecimiento de la población (1 billón personas por década), el aumento del consumo de medicamentos (3 % cada año) y el envejecimiento de la población, en los próximos 25 años tendremos una contaminación por fármacos que será 3 veces más importante que en la actualidad, por lo que el desarrollo de nuevas técnicas capaces de eliminar o reducir el impacto de los productos farmacéuticos sobre el medio ambiente es de vital importancia.

***Hipótesis de trabajo.***

La utilización de los métodos avanzados de oxidación y de la CWAO puede ser una herramienta importante para el tratamiento de las aguas contaminadas con fármacos, disminuyendo las concentraciones de los mismos y su toxicidad.

***Objetivo general.***

Evaluar el uso del ultrasonido y la CWAO para el tratamiento de soluciones modelos de paracetamol y levodopa.

***Objetivos específicos.***

- Evaluar la influencia de parámetros de operación tales como la frecuencia, la potencia, la concentración y la presencia de oxidantes en la degradación ultrasónica del paracetamol y la levodopa. Elucidar los posibles mecanismos de reacción y evaluar la asimilación de los efluentes generados por los microorganismos presentes en un lodo activado.
- Evaluar la influencia de las propiedades estructurales y la química superficial de tres carbones activados sobre la adsorción de soluciones acuosas de levodopa y paracetamol.
- Evaluar la factibilidad técnica del uso de los carbones activados durante la CWAO de soluciones acuosas de levodopa y paracetamol en un reactor discontinuo así como determinar la tasa de biodegradación y la inhibición de los efluentes generados, a los microorganismos de un lodo activado.
- Estudiar la factibilidad de un proceso secuencial adsorción-oxidación catalítica (ADOX) para la regeneración in situ de carbón activado y la descontaminación de soluciones acuosas de paracetamol en un reactor de lecho fijo.

***1. CONTAMINACION DE LAS AGUAS CON PRODUCTOS FARMACEUTICOS Y  
TRATAMIENTOS NO CONVENCIONALES***

## ***1. CONTAMINACION DE LAS AGUAS CON PRODUCTOS FARMACEUTICOS Y TRATAMIENTOS NO CONVENCIONALES.***

Los productos farmacéuticos, en su mayoría, son compuestos que se caracterizan por su compleja estructura química. De forma general (existen algunas excepciones) son moléculas hidrofílicas y pueden estar cargadas, incluso pueden poseer más de un grupo funcional ionizable. Estos productos se consumen en grandes cantidades pero de forma diferente en cada país en cuestión. Se estima que el consumo global en el mundo entero es de 100 000 ton/año (esta cifra corresponde al consumo promedio per cápita mundial de 15 g/per cápita.año) (Ternes y Joss, 2006; Kummerer, 2004). La mayor parte de las investigaciones relacionadas con los productos farmacéuticos son aquellas que evidencian su presencia en el medio ambiente pero un número relativamente escaso de trabajos se centran en el tratamiento de estos productos.

### ***1.1. CARACTERISTICAS DE LAS AGUAS CONTAMINADAS CON FARMACOS.***

#### ***1.1.1. Tipos de medicamentos presentes en diferentes cuerpos de agua.***

Los productos farmacéuticos, una vez que llegan al medio ambiente, pueden ser transportados y distribuidos en el agua, aire, suelo o sedimentos dependiendo de factores tales como las propiedades físico-químicas del producto y las características del medio receptor. La Tabla 1.1 muestra las publicaciones más recientes que describen la presencia de medicamentos en aguas superficiales, aguas residuales y lodos. Todos estos trabajos corresponden a mediciones realizadas en países del primer mundo (Alemania, EE.UU, Francia, Corea, Inglaterra, Canadá, España, Noruega y Australia) y China que son los que poseen los recursos necesarios para acometer este tipo de estudio.

Cada año aparecen nuevos reportes sobre la presencia de medicamentos en el medio ambiente lo que indica que debe seguirse trabajando en la determinación de productos farmacéuticos en aguas residuales, cuerpos de agua y agua potable, pero este monitoreo es una tarea difícil debido al gran número de fármacos y metabolitos con diferentes estructuras químicas y propiedades físico-químicas (Zuccato et al., 2005).

Tabla 1.1. Presencia de medicamentos en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos.

Fuente	Fármacos	Referencia
Lodos	Sulfapiridina, sulfametoxazol, trimetoprima, azitromicina, claritromicina, roxitromicina, carbamazepina, difenhidramina, fluoxetina	Göbel et al., 2005 Kinney et al., 2006
Ríos	Paracetamol, estrona, 17 $\alpha$ estradiol, 17 $\beta$ estradiol, estriol, 17 $\alpha$ etinil estradiol, mestranol, ácido salicílico, ácido clofibrico, ibuprofeno, naproxeno, gemfibrozil, 5 $\beta$ coprostanol, ornidazol, sulfametoxazol, sulfametacina, norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacina, flumequina, iopromida, carbamazepina, salbutamol, cafeína, ácidos pipemídico, oxolínico mefenámico y nalidíxico.	Peng et al., 2008 Tamtam et al., 2008 Sang et al., 2007
Afluentes y efluentes de plantas de tratamiento y hospitales	Paracetamol, ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco, indometacina, fenoprofeno, 17 $\beta$ -estradiol, estriol, estrona, trimetoprima, tetraciclina, clortetraciclina, cimetidina, ciprofloxacina, claritromicina, clindamicina, eritromicina, gemfibrozil, sulfadimetoxina, sulfametazina, sulfametiazol, sulfametoxazol, sulfatiazol, sulfisoxazol, paroxetina, salbutamol, metoprolol, propranolol, atenolol, metronidazol, ranitidina, carbamazepina, codeina, cotinina, cafeína, fluoxetina, ketorolaco, diltiazem, primidona, fenitoína, ácidos mefenámico, salicílico, clofibrico	Spongberg y Witter, 2008 Thomas et al. 2007 Santos et al., 2007 Al-Rifai et al., 2007 Bound y Voulvoulis, 2006 Lishman et al., 2006 Gomez et al., 2006

### 1.1.2. Ecotoxicidad de los productos farmacéuticos.

Los medicamentos están diseñados para tener una ruta y una acción específica tanto en seres humanos, como en animales pero poseen también efectos secundarios indeseados. Una vez que estos productos llegan al medio ambiente pudieran afectar a los animales con similares órganos, tejidos, células o biomoléculas (Fent et al., 2006).

Los antibióticos, por ejemplo, pueden inducir el desarrollo de resistencia antibacteriana. (Halling-Sorensen et al., 1998; Shafiani y Malik, 2003; Amin et al., 2006). Antibióticos tales como la tetraciclina, la oxitetraciclina y la clortetraciclina afectan el crecimiento, la reproducción y la movilidad de diferentes organismos (Pépin, 2006).

Los anti-inflamatorios no esteroideos tales como el ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno y el ácido acetilsalicílico, que son productos ampliamente usados a nivel mundial, ejercen un efecto inhibitorio (crecimiento, movilidad) sobre determinadas funciones en vertebrados (no mamíferos) e invertebrados (Cleuvers, 2003, Pépin, 2006).

El trabajo de Pépin (2006) recoge de manera sintética los daños provocados por el  $17\alpha$ -etinilestradiol y el estradiol, componentes de las tabletas anticonceptivas, a diferentes organismos. Inhibición del crecimiento, inhibición de la reproducción, cambios morfológicos, feminización y mortalidad son algunos de los efectos reportados. Estos daños aparecen incluso en presencia de muy pequeñas concentraciones de estos compuestos.

Fent et al. (2006) reportan la toxicidad aguda y crónica de analgésicos, anti-inflamatorios no esteroideos, antidepresivos, antiepilépticos y citostáticos.

En los últimos años, los investigadores dirigen sus esfuerzos a realizar una evaluación más completa sobre el riesgo que los productos farmacéuticos pueden provocar al medio. Esta metodología tiene en cuenta los volúmenes de venta, la concentración, el metabolismo, la biodegradabilidad y la toxicidad de los fármacos. Según estudios realizados en Dinamarca e Inglaterra el ácido acetilsalicílico, el paracetamol, el ibuprofeno, la amoxicilina, la oxitetraciclina y el ácido mefenámico representan un riesgo para el medio ambiente (Stuer-Lauridsen et al., 2000, Jones et al., 2002). Un reporte de las autoridades suizas coincide en afirmar el riesgo que el paracetamol y la oxitetraciclina representan para el medio ambiente e incluye en la lista el diclofenaco, el etinilestradiol, el ibuprofeno, el metropolol, la noretisterona y la tilosina (Medical Products Agency, 2004). Un estudio realizado en Corea con la misma metodología reafirma el riesgo que representa el paracetamol para el medio ambiente e incluye al sulfametoxasol (Younghee et al., 2007).

Por otro lado, son verdaderamente escasos en la literatura los trabajos que evalúen los efectos negativos de las mezclas de fármacos sobre medio ambiente. Cleuvers (2003 y 2004) evalúa el potencial efecto ecológico de una mezcla de productos anti-inflamatorios con otros medicamentos, utilizando para ello ensayos con *Daphnia magna* y algas. Sus resultados demuestran que el efecto de la mezcla aparece a concentraciones en las cuales los productos solos poseen muy poca o ninguna toxicidad. Kummerer y Al-Ahmad (1997) describen los efectos tóxicos provocados por las aguas residuales hospitalarias (antibióticos  $\beta$ -lactámicos y cefalosporinas) sobre *Daphnia magna* y bacterias luminiscentes. Gartiser et al. (1996) y Tauxe (2005) describen el efecto mutagénico de las aguas residuales hospitalarias sobre células de Ames y hamsters.

Aunque existen innumerables reportes sobre la toxicidad aguda de los medicamentos, estos datos no son suficientes para determinar el impacto de los fármacos sobre el medio ambiente. Se necesita dirigir los esfuerzos al estudio de la toxicidad crónica y al desarrollo de metodologías de cálculo generales que permitan estimar la ecotoxicidad y el daño real que representan los medicamentos para el medio ambiente teniendo en cuenta, los volúmenes de venta, el metabolismo, la toxicidad, las

concentraciones, la biodegradabilidad y la capacidad de algunos fármacos de adsorberse sobre los lodos.

### 1.1.3. Biodegradabilidad de las aguas residuales de la industria farmacéutica y las instalaciones hospitalarias.

Las plantas de tratamiento de residuales, los hospitales y la Industria Farmacéutica son las fuentes fundamentales de contaminación por medicamentos del medio ambiente.

Las aguas residuales provenientes de la fabricación de fármacos poseen características especiales debido a la naturaleza del proceso productivo. Normalmente las plantas productoras de medicamentos son polivalentes y sus aguas residuales son intermitentes, fluctuantes y poseen una composición variable dependiendo del régimen de producción y los productos fabricados. Por su parte, las aguas residuales hospitalarias son variables también y su composición depende de factores tales como, la cantidad de pacientes y las enfermedades tratadas.

No existen en la literatura suficientes datos en relación a la caracterización de aguas residuales procedentes de hospitales y plantas productoras de medicamentos. La tabla 1.2 muestra algunos ejemplos. Como puede apreciarse, incluso si los datos de DQO y Demanda Bioquímica de Oxígeno ( $DBO_5$ ) pueden variar de un reporte a otro, estos residuales poseen una relación  $DBO_5$ / DQO, inferior a 0.5-0.66 que corresponde a una fácil biodegradación. Como puede apreciarse la relación  $DBO_5$ / DQO podría llegar a ser tan baja como 0.06 en cuyo caso los tratamientos biológicos, usualmente utilizados no son suficientes para disminuir su poder contaminante por debajo de los límites aceptables. Estos elementos sin indicativos de la importancia del desarrollo y empleo de nuevos métodos de tratamiento.

Tabla 1.2. Caracterización de efluentes de plantas productoras de medicamentos y hospitales.

Fuente	$DBO_5$ ( $mgL^{-1}$ )	DQO ( $mgL^{-1}$ )	$DBO_5$ / DQO	Referencia
Planta productora de medicamentos	2100 – 2500	35000 - 40000	0.06	Tekin et al., 2006
	3000	7800	0.38	Chelliapan et al., 2006
Hospital	700	1900	0.37	Danchaivijitr et al., 2005
	250	583	0.43	Mohee, 2005

Una revisión de la bibliografía disponible demuestra que, en la mayor parte de los casos, las aguas residuales de la Industria Farmacéutica y las instalaciones hospitalarias reciben tratamiento antes de ser vertidas al medio, pero los procesos aplicados son biológicos (Danchaivijitr et al., 2005).

Varias publicaciones ofrecen una caracterización detallada del comportamiento de un fármaco antes y después de su paso por un sistema de tratamiento biológico. Estos trabajos demuestran que ciertos productos como el clofibrato o la carbamazepina abandonan la planta sin haber sufrido alguna transformación (Switch, 2007) mientras otros como el paracetamol, metropolol, diclofenaco, ibuprofeno, trimetoprima, ciprofloxacina,  $17\beta$ -estradiol, estrona, sulfametoxazol, oxitetraciclina, doxiciclina y la ifosfamida son removidos solo parcialmente (Kummerer et al., 1998; Halling-Sorensen et al., 1998; Bejorklund, 2005; Thomas et al., 2007). Algunos científicos alertan sobre el hecho de que las viejas plantas de tratamiento de aguas residuales no son capaces de eliminar muchos de los fármacos que llegan a las mismas pues estas plantas están diseñadas para remover fundamentalmente fosfatos y nitratos (Harder, 2003; Boxall, 2004).

Fármacos tales como las quinolonas, nitroimidazoles o sulfonamidas poseen una baja biodegradabilidad (Al-Ahmad y Kummerer, 2001; Kummerer y Helmers, 2000). Estas últimas son menos biodegradables que el pentaclorofenol, considerado un compuesto recalcitrante (Halling-Sorensen et al., 1998). En ocasiones la remoción de los antibióticos en los sistemas de tratamiento es sólo aparente pues se les puede encontrar en los lodos donde han sido adsorbidos. En ensayos a nivel de laboratorio se elimina cerca del 65 % de la ciprofloxacina que entra al sistema, luego el 78 % de esta cantidad puede ser extraída de los lodos lo que significa que no ha ocurrido una verdadera biodegradación y por lo tanto esto no elimina el peligro que estos compuestos representan (Kummerer, 2001). Los lodos constituyen entonces una nueva ruta de entrada de contaminantes al medio si estos se usan para enriquecer los suelos en la agricultura (Ternes et al., 2004).

Otros productos como el paracetamol según estudios a nivel de laboratorio y en plantas de tratamiento son biodegradables (Yu et al., 2006; Joss et al., 2006; Sang et al., 2007). Sin embargo, 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).

Por su parte, los agentes citostáticos que se emiten al medio en cantidades inferiores a otros fármacos, pero que tienen un impacto importante por su carcinogenicidad, mutagenicidad y fetotoxicidad, poseen una baja biodegradabilidad. De veinte compuestos estudiados por Kummerer (2001), sólo dos fueron biodegradables. Estos productos pasan inalterables por los sistemas de tratamiento de residuales y pueden alcanzar los cuerpos de agua (Al-Ahmad y Kummerer, 2001).

## **1.2. ESTRATEGIAS PARA ENFRENTAR LA PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN CON FÁRMACOS**

En cuanto al monitoreo de productos farmacéuticos, la tendencia actual es establecer prioridades de forma tal que pueda restringirse esta tarea a un número limitado de moléculas, pero es escasa la información en la literatura que indique cómo hacer esta selección. La mayor parte de los científicos priorizan las moléculas según su tonelaje de producción, pero también se incluyen algunas moléculas que, aunque se venden en pequeñas cantidades, tienen una alta toxicidad y actividad biológica (hormonas y quimioterapéuticos). Aún así, sigue siendo grande el número de fármacos a monitorear y para reducir la lista se necesita más información, como por ejemplo el grado y velocidad de degradación en plantas de tratamiento de residuales y aguas superficiales. La velocidad de degradación de muchos productos farmacéuticos en el medio es desconocida y cuando se encuentra en la literatura, ha sido estimada bajo condiciones de laboratorio (Zuccato et al., 2004, 2005 y Andreozzi et al., 2003 c).

El conocimiento sobre el impacto de los productos farmacéuticos sobre el ecosistema, la biota y los seres humanos y sus interacciones es limitado (Kummerer, 2001). Por otro lado, se espera que el uso de los productos farmacéuticos crezca con el envejecimiento de la población (Tauxe, 2005). Estas razones han llevado a los científicos del tema a utilizar el principio de la precaución que plantea que cualquier contaminación por pequeña que sea tiene efectos negativos sobre la naturaleza y que por lo tanto debemos actuar mucho antes de tener las pruebas concretas del efecto dañino que causan estos productos (Jones et al, 2005). Se proponen varias vías para disminuir la presencia de estos compuestos en el medio (Ternes et al, 2004; Daughton, 2003 a,b):

- 1- El control de los fármacos en la fuente.
- 2- La segregación de las aguas contaminadas, fundamentalmente las hospitalarias.
- 3- El desarrollo de nuevos tratamientos capaces de eliminar estos compuestos.
- 4- El mejoramiento de los sistemas de tratamiento existentes.

Según Kummerer (2001), los compuestos más prioritarios y que requieren de una atención especial son los agentes citostáticos y compuestos inmunosupresores debido a sus propiedades carcinogénicas y mutagénicas; los antibióticos y desinfectantes debido a su toxicidad bacteriana y su potencial para inducir resistencia antibacteriana; los clorofenoles y compuestos clorados debido a su escasa biodegradabilidad; los metales pesados, compuestos no biodegradables y altamente tóxicos en algunos estados de oxidación y los analgésicos y sedativos, por su alto consumo.

### **1.3. VIAS ALTERNATIVAS EN EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES FARMACEUTICOS.**

Los procesos y tecnologías existentes en la actualidad para el tratamiento de aguas residuales son diversos y se clasifican frecuentemente en tratamientos primarios, secundarios y terciarios. Los tratamientos primarios son aquellos destinados a la eliminación de sólidos suspendidos y grasas del agua residual. Los secundarios por su parte son procesos biológicos cuyo objetivo es la remoción de la materia orgánica disuelta y los terciarios tienen como fin la eliminación de los microorganismos peligrosos presentes en el agua residual (cloración, ultravioleta).

La incapacidad de los sistemas biológicos convencionales para remover sustancias tóxicas y/o recalcitrantes, por un lado, y la existencia de una legislación más rigurosa respecto al control de la polución, por el otro, evidencian la necesidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamientos. En los últimos 25 años la búsqueda de nuevos sistemas de purificación de aguas se ha intensificado y particularmente en los últimos 15 años se ha prestado una atención especial a los procesos avanzados de oxidación. Estos procesos son complementos útiles a las técnicas ya existentes como la floculación, precipitación, adsorción, ósmosis inversa, combustión y los procesos biológicos (Sarría, 2003).

#### **1.3.1. Los procesos avanzados de oxidación.**

Los Procesos Avanzados de Oxidación son aquellos que involucran la formación “in situ” de radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilo) en cantidades suficientes para producir la purificación del agua (Glaze et al., 1987). La descomposición de los contaminantes conlleva a la formación de dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos, o al menos a su transformación en productos menos perjudiciales. Estas nuevas tecnologías cuando se aplican de la manera correcta brindan la oportunidad de remover una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios y es por eso que estos procesos se han ganado el título de “tratamientos del siglo 21” (Goi, 2005).

Los radicales  $\bullet\text{OH}$  son especies extremadamente reactivas (potencial de oxidación 2.80 eV), que atacan la mayoría de las moléculas orgánicas. Son más potentes que los agentes químicos tradicionales, se caracterizan por su poca selectividad lo que representa una ventaja para un oxidante que debe ser usado en el tratamiento de aguas residuales. Diferentes compuestos orgánicos pueden ser degradados mediante los radicales hidroxilo, sin embargo, algunas moléculas orgánicas simples como el ácido acético, maleico y oxálico, la acetona, el cloroformo y el tetracloroetano, no son atacadas por los mismos (Goi, 2005).

La versatilidad de los AOPs se debe al hecho de que existen diferentes formas de producir los radicales hidroxilo y puede escogerse cual utilizar, dependiendo de los requerimientos específicos de cada residual. Una clasificación de estos procesos pudiera hacerse de la manera siguiente:

Procesos homogéneos:

a) Sin aporte de energía externa:

Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )

Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ) y ( $O_3/H_2O_2/OH^-$ )

Oxidación tipo Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ )

b) Con aporte de energía externa:

b1) Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)

Ozonización y radiación ultravioleta ( $O_3/UV$ )

Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $H_2O_2/UV$ )

Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $O_3/H_2O_2/UV$ )

Foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )

b2) Energía procedente de ultrasonidos (US)

Ozonización y ultrasonidos ( $O_3/US$ )

Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ( $H_2O_2/US$ )

b3) Electroquímica

Oxidación electroquímica

Oxidación anódica

Electro-Fenton

Procesos heterogéneos:

Ozonización catalítica ( $O_3/Cat.$ )

Ozonización fotocatalítica ( $O_3/TiO_2/UV$ )

Fotocatálisis heterogénea ( $H_2O_2/TiO_2/UV$ )

Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 10 g/L de demanda química de oxígeno (Andreozzi et al., 1999). Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante hace preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda.

Tabla 1.3. Uso de los AOPs para la degradación de aguas contaminadas con fármacos.

Proceso	Fármaco	Referencia
O <sub>3</sub>	Penicilina G procaína Amoxicilina Lincomicina Progesterona	Alaton y Caglayan, 2006 Andreozzi et al., 2005 Andreozzi et al., 2006 Barron et al., 2006
UV	17 $\alpha$ -ethinilestradiol, diclofenaco, sulfametoxazol, iopromida	Canonica et al., 2008
US	Ambroxol Ibuprofeno 17 $\alpha$ estradiol, 17 $\beta$ estradiol, estrona, equilin, etinil estradiol, gestodene, norgestrel, levonorgestrel. 17 $\alpha$ estradiol, 17 $\beta$ estradiol, estrona, estriol, 17 $\alpha$ etinil estradiol, equilin, 17 $\alpha$ dihydroequilin, norgestrel	Brüggemann et al., 2003 Méndez et al., 2008 Fu et al., 2007 Suri et al., 2007
US/ TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , titanossilicato	Diclofenaco	Hartmann et al., 2008
O <sub>3</sub> /AC	Benzotiazol	Valdés y Zaror, 2006 a, b
O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Agua residual farmacéutica (trihidrato de amoxicilina, clavulanato de potasio). Penicilina	Alaton et al., 2004 Akmehmet y Otker, 2003.
O <sub>3</sub> /UV	cefalosporina	Akmehmet y Otker, 2003
O <sub>3</sub> UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acido clofibrico Paracetamol Diclofenaco Bezafibrato, carbamazepina, diazepam, diclofenaco, ethinylestradiol, ibuprofeno, iopromida, sulfametoxazol, roxitromicina Agua residual farmacéutica (trihidrato de amoxicilina, clavulanato de potasio). Etinil estradiol, estradiol Metronidazol	Andreozzi et al., 2003 a Andreozzi et al., 2003 b Vogna et al., 2004 Huber et al., 2003 Alaton y Dogruel, 2004 Rosenfeldt y Linden, 2004 Shemer et al., 2006
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Agua residual farmacéutica (trihidrato de amoxicilina, clavulanato de potasio). Metronidazol Diclofenaco Dipirona Agua residual farmacéutica	Alaton y Dogruel, 2004 Shemer et al., 2006 Pérez-Estrada et al., 2005 Pérez-Estrada et al., 2007 Tekin et al., 2006
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV	Carbamazapina, ácido clofibrico, iomeprol, iopromida Dipirona	Doll y Frimmel, 2004 y 2005 Pérez-Estrada et al., 2007
Oxidación electroquímica	Paracetamol	Waterston et al., 2006

La principal ventaja de los AOPs es la alta velocidad de oxidación de los contaminantes, su flexibilidad frente a las fluctuaciones de carga y las pequeñas dimensiones de los equipos cuando se comparan con

los tratamientos biológicos de oxidación. Sus principales desventajas son los altos costos de tratamiento y las medidas de seguridad que deben tenerse en cuenta debido al uso de sustancias químicas altamente reactivas (ozono, peróxido de hidrógeno) (Goi, 2005).

Algunas aplicaciones a nivel industrial de estos procesos aparecen registradas bajo las marcas ULTROX, RAYOX, WEDECO, UVOX, ECOCLEAR y BioQuint.

Si bien la aplicación de estos procesos en la oxidación de contaminantes orgánicos ha sido reportada desde 1994, en el caso particular de los contaminantes farmacéuticos existen muy pocas publicaciones de reciente aparición, a partir del año 2003 (Tabla 1.3). Por otro lado, los AOPs han sido utilizados ampliamente en el tratamiento de contaminantes modelos o aguas residuales reales pero los costos asociados a este tipo de tratamiento pudieran convertirse en una limitante para su aplicación en la industria.

La integración de los AOPs con los tratamientos biológicos pudiera representar una solución viable para el caso de contaminantes tóxicos o recalcitrantes. El uso de los AOPs como pretratamiento produce compuestos orgánicos oxigenados y ácidos de pequeño peso molecular. Estos procesos pudieran utilizarse hasta que la actividad tóxica de un compuesto en particular no exista o hasta que un compuesto recalcitrante produzca otros más biodegradables.

### ***1.3.2. El ultrasonido***

El ultrasonido no es más que las ondas sonoras que tienen frecuencias superiores a las que pueden ser percibidas por el oído humano (16 kHz) e inferiores a 1 GHz, límite después del cual hablamos de hipersonido. El ultrasonido puede clasificarse en diferentes categorías en función de su frecuencia y su intensidad.

El ultrasonido de baja frecuencia es aquel que trabaja entre 20 y 100 kHz y el de alta frecuencia entre 100 kHz y 1 MHz. El ultrasonido de baja intensidad es aquel que trabaja a valores inferiores a 1 watt, mientras que el de alta intensidad lo hace con algunas decenas de watts.

El ultrasonido de muy alta frecuencia y baja intensidad no genera modificaciones físico-químicas al medio en el cual es aplicado y es utilizado, por ejemplo, en la medicina para el diagnóstico. El ultrasonido de alta intensidad, por su parte, interacciona con el medio. Las interacciones pueden ser de naturaleza física y en ese caso se encuentran aplicaciones tales como la emulsificación, limpieza y degasificación. Cuando las interacciones son de naturaleza química, el ultrasonido puede encontrar aplicaciones en la síntesis de compuestos orgánicos y la degradación de contaminantes del medio ambiente, entre otras, este último campo de aplicación del ultrasonido se denomina sonoquímica.

**1.3.2.1. La cavitación acústica, efecto químico en medio acuoso y parámetros que la determinan.**

Cuando una onda sonora se propaga en un medio líquido, las partículas de éste oscilan alrededor de su posición de equilibrio sin que exista un movimiento del conjunto del medio. Las variaciones de presión provocadas por la onda conducen a la aparición de fases de compresión y expansión en el seno del medio. Estos ciclos de presión son el origen mismo del fenómeno de cavitación acústica. La distancia promedio entre las moléculas en el líquido variará en la medida que las mismas oscilen alrededor de su posición de equilibrio. Cuando la presión en un punto disminuye lo suficiente, de forma tal que se excede la fuerza de cohesión del líquido (presión del líquido menor que su tensión de vapor), entonces se crean burbujas de vapor o gas. Este fenómeno se denomina cavitación. Una vez que las burbujas de cavitación están formadas, ellas crecen, oscilan e implotan bajo la acción del campo ultrasonoro.

El tiempo de vida de la burbujas 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), presiones (100 MPa) y la formación de especies altamente reactivas tales como los radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), los radicales hidroxiperoxilo ( $\bullet\text{OOH}$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Las ecuaciones de la 1 a la 13 muestran la sonólisis del agua y la formación de los diferentes radicales durante la aplicación del ultrasonido (Adewuyi, 2005). Las condiciones creadas al momento de la implosión favorecen tanto las reacciones de oxidación con los radicales formados como la pirólisis de algunos compuestos.



Estudios realizados demuestran la existencia de tres zonas potenciales donde pueden ocurrir las reacciones químicas bajo la influencia del ultrasonido (figura 1.1): el núcleo gaseoso que contiene los gases presentes en el medio y vapores de la mezcla reaccionante; la interfase gas-líquido y el seno del líquido (Ince et al., 2001; Thompson y Doraiswamy, 1999).

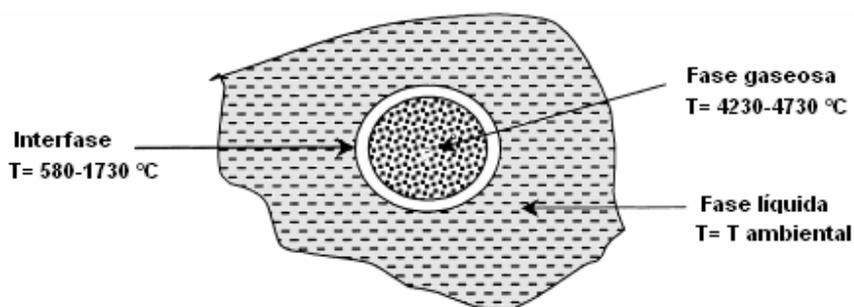


Figura 1.1. Posibles sitios de reacción en medios homogéneos bajo la acción del ultrasonido.

La magnitud de las reacciones que van a tener lugar en cada zona depende de las condiciones del sistema (frecuencia, potencia, etc) y de las características del medio reaccionante (volatilidad, solubilidad de los componentes). Por ejemplo, los contaminantes hidrofóbicos con altas presiones de vapor tienen una tendencia marcada a difundir hacia el interior de la burbuja y reaccionar en la interfase o en la burbuja propiamente dicha, ya sea por pirólisis u oxidación con los radicales  $\bullet\text{OH}$  o ambas. Por el contrario, los contaminantes hidrofílicos, con bajas presiones de vapor, permanecerán en el seno de líquido donde reaccionarán con los radicales  $\bullet\text{OH}$ .

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. Algunos efectos se describen a continuación:

- 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 límite. Al aumentar la intensidad, aumenta el tamaño de las burbujas de cavitación formadas y entonces 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 (Gogate, 2002).
- Frecuencia: La frecuencia utilizada va a determinar el radio de resonancia de la burbuja formada así como el tiempo de vida de las mismas. Por ejemplo, a 20 kHz, el radio de resonancia de las burbujas de cavitación es de aproximadamente  $170\text{ }\mu\text{m}$  y el tiempo de vida es

del orden de 1-100  $\mu$ 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  $\mu$ m a 500 kHz) y el tiempo de vida es de aproximadamente 0.4  $\mu$ 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 pero sin embargo se ha constatado que los efectos radicalarios son mayores a estas frecuencias. A frecuencias muy altas, la expansión de la onda dura tan poco tiempo que las moléculas no pueden alejarse lo suficiente para producir la burbuja. En el rango de frecuencias de los megahertz la cavitación es muy débil o inexistente, y generalmente la frecuencia óptima se encuentra entre 200 y 500 kHz (Thompson y Doraiswamy, 1999).

- Propiedades del disolvente: las burbujas de cavitación se forman más fácilmente cuando se trabaja con un disolvente de baja viscosidad y baja tensión superficial. Una alta presión de vapor favorece la formación de las cavidades, sin embargo más vapor entrará a la burbuja durante su formación lo que provoca un colapso menos violento (Vajnhandl y Majcen Le Marechal, 2005).
- Presencia y naturaleza de los gases disueltos: los gases disueltos en el medio sirven como núcleos para la formación de las burbujas de cavitación pero el tipo de gas juega un papel primordial. Los gases monoatómicos como el helio, argón y neón producen durante el colapso mayores temperaturas y presiones que los gases diatómicos como el nitrógeno o el oxígeno y que los gases triatómicos como el dióxido de carbono debido a su mayor relación de calor específico ( $\gamma=C_p/C_v$ ) (Vajnhandl y Majcen Le Marechal, 2005). La conductividad térmica del gas tiene una influencia significativa en la temperatura final alcanzada durante el colapso. Un estudio realizado con gases raros demuestra que una menor conductividad térmica del gas ( $Xe < Kr < Ar < Ne < He$ ) disminuye las pérdidas de calor hacia la fase líquida lo que aproxima el colapso a condiciones adiabáticas perfectas (Ince et al., 2001). La solubilidad del gas favorece la formación de más burbujas de cavitación pero conlleva a un colapso menos violento.
- Presión externa: cuando se aumenta la presión externa se necesitará aplicar una mayor intensidad para inducir la cavitación, pero el colapso será más violento.
- Temperatura externa: a mayor temperatura, la intensidad necesaria para inducir la cavitación disminuye debido al aumento de la presión de vapor del líquido pero bajo estas condiciones más

vapor entrará a la burbuja de cavitación y el colapso será menos violento (Gogate y Pandit, 2004 a). Es importante señalar que debido a que el colapso es menos violento, menor cantidad de radicales se liberan al medio en el momento de la implosión.

### ***1.3.2.2. Los reactores sonoquímicos y las condiciones óptimas de operación en la degradación de contaminantes orgánicos.***

Existen diferentes tipo de reactores sonoquímicos (figura 1.2). Los más comúnmente usados son los de tipo “Horns” (Gogate, 2008 a) que pueden usar transductores tipo sonda, que liberan una gran cantidad de energía directamente a la mezcla reaccionante (Thompson y Doraiswamy, 1999), o transductores planos ubicados en la parte inferior del reactor que pueden estar en contacto directo o no con la mezcla reaccionante. Los transductores tipo sonda poseen varios inconvenientes, el primero es que si bien la intensidad cerca de la fuente transmisora es importante, en la medida que nos alejamos de la misma la intensidad disminuye exponencialmente hasta desvanecerse a una distancia de aproximadamente 2-5 cm, dependiendo de la potencia máxima de entrada del equipo y de la frecuencia (Gogate, 2008 a). Otra desventaja importante de este tipo de reactores es la erosión de la fuente transmisora que puede contaminar el medio reaccionante. La erosión aparece también en los transductores planos. Estos reactores se recomiendan fundamentalmente para estudios a escala de laboratorio (Thompson y Doraiswamy, 1999).

Los baños ultrasónicos (figura 1.2) fueron originalmente concebidos para propósitos de limpieza pero son ampliamente usados en las investigaciones sonoquímicas debido a su disponibilidad y bajo costo. Normalmente este tipo de reactores posee uno o varios transductores en la parte inferior del mismo y existe un líquido de acoplamiento entre el baño y el recipiente de reacción. No obstante, el baño en el mismo puede utilizarse como recipiente de reacción en cuyo caso se necesita de agitación mecánica (Thompson y Doraiswamy, 1999). Cuando no hay un contacto directo entre los transductores y la mezcla de reacción (sonicación indirecta) la potencia ultrasónica que llega a la mezcla reaccionante es menor si se le compara con los otros sistemas ultrasónicos. La reproducibilidad de los resultados con este tipo de reactor es difícil debido a que la energía que alcanza la mezcla de reacción depende en gran medida del lugar donde se encuentre el recipiente de reacción dentro del baño. Por otro lado es muy importante utilizar siempre el mismo tipo de recipiente de reacción pues la geometría del mismo afecta el patrón de la onda, incluso si se le sitúa siempre en el mismo lugar. Otra desventaja importante es la dificultad para mantener la temperatura de la mezcla reaccionante constante pues el líquido de acoplamiento tiende a calentarse durante el funcionamiento del reactor (Thompson y Doraiswamy, 1999).

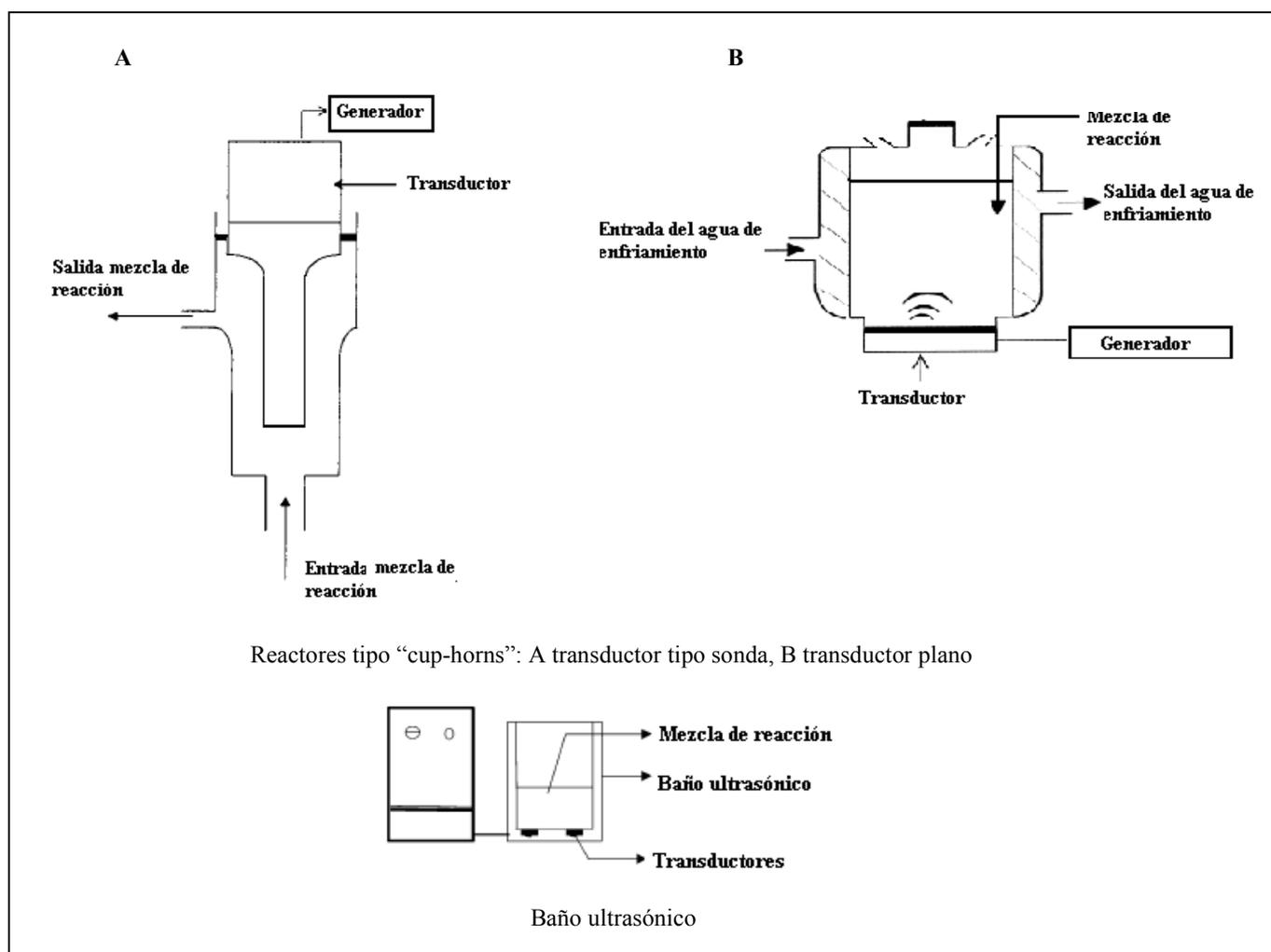


Figura 1.2. Tipos de reactores ultrasónicos más comúnmente utilizados.

Aunque los reactores más utilizados son los descritos con anterioridad, otros modelos se han propuesto con el objetivo de obtener un patrón acústico uniforme en todo el volumen de reacción, disminuir los problemas relacionados con la erosión de los transductores y evitar el decoplamiento acústico provocado por la alta densidad de energía cerca de la fuente emisora. Estos nuevos reactores (ver anexo 1) utilizan varios transductores que liberan menos energía en lugar de un transductor que libera gran cantidad de energía (Gogate y Pandit, 2004 a). Una técnica prometedora y que parece ser más eficiente para la generación de la energía cavitacional son los reactores que utilizan la cavitación hidrodinámica y no la cavitación acústica. Estos reactores desde el punto de vista de eficiencia energética son comparables a los reactores sonoquímicos multitransductores pero según Gogate y Pandit (2004 b) el rendimiento cavitacional es un orden de magnitud superior al de los reactores sonoquímicos.

Si se tiene en cuenta que el tipo de reactor y la geometría del sistema, conjuntamente con las condiciones de operación y de las propiedades de la mezcla reaccionante determinan la presión y la

temperatura final alcanzadas durante el colapso de la burbuja de cavitación, es evidente que encontrar los parámetros óptimos de operación no es una tarea fácil. No obstante, las investigaciones realizadas en el campo de la sonoquímica muestran el camino y los medios para manipular algunas de las condiciones en que tiene lugar la cavitación. La tabla 1.4 muestra un resumen de las condiciones que pudieran emplearse para obtener los mejores efectos en la degradación de contaminantes orgánicos.

Tabla 1.4. Condiciones óptimas de operación para la degradación de contaminantes orgánicos en un reactor sonoquímico (Gogate, 2008 a).

Parámetro	Afecta	Condiciones favorables de operación.
Intensidad (1-300 W/cm <sup>2</sup> )	Número de cavidades generadas y presión del colapso	Mayores potencias hasta un óptimo y sobre un área de irradiación mayor
Frecuencia (20-200 kHz)	Tiempo del colapso, temperatura y presión final	Mayores frecuencias hasta un óptimo
Presión de vapor del líquido (40–100mm deHg a 30 °C)	Umbral de cavitación, intensidad de cavitación, velocidad de la reacción.	Líquidos con bajas presiones de vapor
Viscosidad (1-6 cP)	Umbral de la cavitación	Líquidos con baja viscosidad
Tensión superficial (0.03-0.072 N/m)	Tamaño del núcleo (umbral de cavitación)	Líquidos con baja tensión superficial
Temperatura del líquido (30-70 °C)	Intensidad del colapso, velocidad de reacción, umbral/nucleación, casi todas las propiedades físicas	Existe un valor óptimo pero de forma general son preferibles bajas temperaturas para compuestos no volátiles y mayores temperaturas para el caso de compuestos volátiles.
Gases disueltos A: Solubilidad  B: Constante politrópica y conductividad térmica	Contenido de gas dentro de la burbuja, la nucleación, el colapso Intensidad de los eventos de cavitación	Gases con baja solubilidad  Gases con constantes politrópicas mayores y menor conductividad térmica (monoatómicos)
Geometría del reactor	Número de eventos de cavitación, distribución de la actividad cavitacional	Mayor número de transductores. Forma óptima del reactor para lograr una actividad cavitacional uniforme.

Por otro lado, en ocasiones las velocidades de reacción alcanzadas durante el ultrasonido no son suficientes para justificar su empleo a escala industrial y, por lo tanto, es necesario influir sobre otros parámetros con el objetivo de intensificar la actividad cavitacional. Algunos de estos parámetros son (Gogate and Pandit, 2004 b):

- El uso de gases conjuntamente con partículas sólidas: permite disponer de núcleos adicionales para la formación de las burbujas y por lo tanto incrementa la actividad cavitacional dentro del

reactor. Es importante señalar que tanto los gases como las partículas sólidas tienen una influencia negativa sobre la cavitación cuando se sobrepasa una cierta concentración debido a la absorción de la onda por el medio denso. Por lo tanto las concentraciones óptimas dependen del sistema en cuestión y las pruebas preliminares a escala de laboratorio son obligatorias.

- El uso de sales disueltas: intensifica la cavitación modificando las propiedades físico-químicas del medio y permite la presencia de especies reactivas en la burbuja de cavitación.

Por otro lado, se ha reportado recientemente el uso de agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno y la adición de iones  $\text{Fe}^{2+}$  que conlleva a la ocurrencia de reacciones tipo Fenton en el sistema. Algunos trabajos muestran los resultados positivos de emplear ambas técnicas de conjunto (Liang et al., 2008, Bremner et al., 2008, Zhou et al., 2008, Gogate, 2008 b).

### ***1.3.2.3. Degradación de contaminantes orgánicos mediante el ultrasonido.***

El uso de los reactores sonoquímicos en la degradación de contaminantes orgánicos no es un tema nuevo para los investigadores y existen numerosas publicaciones donde se reporta el uso del ultrasonido a escala de laboratorio para la degradación de hidrocarburos aromáticos y clorados, colorantes, surfactantes, pesticidas y herbicidas. La mayoría de estos estudios se realizan a escala de laboratorio y utilizan soluciones modelo según puede observarse en la tabla 1.5.

El primer reporte sobre el uso de la sonólisis para el tratamiento de contaminantes farmacéuticos (ambroxol) aparece en el año 2003 y luego no existe ninguna otra bibliografía hasta el año 2007 donde se reporta el uso de la sonoquímica para el tratamiento del ibuprofeno, el diclofenaco y de algunos fármacos disruptores del sistema endocrino (Méndez et al., 2008; Hartmann et al., 2008; Belgiorno et al., 2007 y Fu et al., 2007).

Por otro lado, la degradación de efluentes reales ha sido poco estudiada. Peters (2001) reporta los resultados positivos de la degradación sonolítica ( $F=361$  kHz,  $P_{\text{cal}}= 52$  W,  $T= 9.8$  °C,  $\text{pH}=6.28$ ,  $V= 0.2$  L) del 1,2 dicloroetano en una solución modelo y en una muestra natural en presencia de otros compuestos orgánicos volátiles. La degradación completa de todos los compuestos se logra en 2 horas. Sangave y Pandit (2004) demuestran el aumento de la velocidad de biodegradación de una muestra real de una destilería sometida a 3 horas de tratamiento ultrasónico ( $\text{DQO}=10000$  mg/L,  $F=22$  kHz,  $P=120$  W,  $V=1$  L). Los autores recomiendan el uso del ultrasonido como paso previo antes del tratamiento biológico, lo que convierte las moléculas complejas presentes en el medio en otras más simples fácilmente biodegradables.

Tabla 1.5. Uso del ultrasonido en la degradación de diferentes contaminantes.

Contaminantes	Equipamiento	Principales resultados	Referencias
Clorobenceno, 1,4 diclorobenceno, naftaleno, antraceno, pireno.	Reactor tipo cup-horn, F=22 kHz, T=20 °C, I=11-40 W/cm <sup>2</sup> , V=0.5 L.	Cinética de degradación de primer orden para todos los compuestos. El uso de una mayor I conlleva a mayores velocidades de reacción en el rango estudiado.	Price et al., 1994
Tetracloruro de carbono	Reactor tipo cup-horn, F=20 y 500 kHz, P=30 W, T=25 °C, V=0.2 L.	Mayor velocidad de reacción a 500 kHz. El principal mecanismo de reacción es la pirolisis.	Francony y Petrier, 1996
Ácido propiónico, ácido n butírico, ácido n valérico	Reactor tipo cup-horn, F=200 kHz, I=6 W/cm <sup>2</sup> , T=20 °C, V=0.150 L. Uso de diferentes gases: nitrógeno, argón y aire. Uso de diferentes pH.	Cinética de degradación de primer orden para todos los compuestos. El mecanismo de reacción incluye la reacción con los radicales hidroxilos y la pirolisis. La velocidad de reacción disminuye con el pH. La mineralización no es completa.	Yoo et al., 1997
3 cloroanilina	Reactor tipo cup-horn, F=20 y 482 kHz, P=20 W, T=20 °C, V=0.1 L	Mayor velocidad de reacción a 482 kHz	David et al., 1998
Pentaclorofenato de sodio	Baño ultrasónico, transductores fondo del reactor, F=500 kHz, P=0-100 W, T=20 °C, V=1 L	Cinética de degradación de primer orden. Mayores velocidades a mayores P. Análisis de toxicidad sobre diferentes organismos que muestran una menor toxicidad del efluente con respecto a la solución de origen	Gonze et al., 1999
2, 3, 4 clorofenol, pentaclorofenol	Reactor tipo cup-horn, F=200 kHz, P=200 W, T=20 °C, V=0.150 L. Uso de diferentes gases: aire, argón	Cinética de degradación de primer orden. Mayores velocidades de reacción en presencia de argón. Reacción con los radicales hidroxilos.	Nagata et al., 2000
Ácido fórmico	Reactor tipo cup-horn, F=22 kHz, P=600 W, V=0.75 L. Baño ultrasónico F=22 kHz, P=120 W, V=0.1 L. Reactor tipo cup-horn, F=25 y 40 kHz, P=120 W cada lado, V=1.5 L. Reactor tipo cup-horn trifrecuencia, F=20, 30, 50 kHz, P=150 W cada lado, V=7.0 L.	Existencia de una concentración límite hasta donde la degradación mediante el ultrasonido es efectiva. La velocidad de reacción aumenta cuando manteniendo la misma potencia, se aumenta el área de irradiación. La velocidad de reacción aumenta cuando se utilizan varios transductores.	Gogate et al., 2001
4 nitrofenol, anilina	Reactor tipo cup-horn, F=610 kHz, P=25 W, T=15 °C, V=0.25 L. Uso de diferentes pH	Existencia de un pH óptimo que depende de las propiedades del compuesto. Para compuestos hidrofílicos (4 nitrofenol) pH menores que el pKa favorecen la velocidad e reacción ya que las especies cargadas difunden mas fácilmente hacia la interfase hidrofóbica mientras para compuestos hidrofóbicos los pH mayores que el pKa favorecen la reacción.	Jiang et al., 2002

(Continuación tabla 1.5)

Contaminantes	Equipamiento	Principales resultados	Referencias
Triclorofenol	Reactor tipo cup-horn, F=41, 360 kHz y 3.2 MHz, P=40 W, T=20 °C V=0.5 L.	Poco efecto a 41 kHz, ningún efecto a 3,2 MHz. Bajo grado de mineralización. Cinética de degradación de primer orden. El ultrasonido reduce la toxicidad del triclorofenol.	Tiehm y Neis, 2005
Dodecibenceno sulfonato de sodio	Reactor tipo cup-horn, F=80 kHz, P=0-150 W, T=20 °C, V=0.2 L. Reactor tipo horn, F=20 kHz, P=0-250 W, T=20 °C, V=0.2 L. Influencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Porcentajes de remoción inversamente proporcionales a la concentración inicial del compuesto. La conversión aumenta con la potencia y la frecuencia. Mecanismo de reacción mixto, reacción con los radicales hidroxilos y por pirólisis. Efecto negativo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la degradación del compuesto en el rango de concentraciones estudiado. Aumento de la biodegradabilidad del efluente del proceso.	Manousaki et al., 2004
Naranja 7 (colorante)	Reactor tipo cup-horn, F=80 kHz, P=0-150 W, T=20 y 60 °C, V=0.2 L. Reactor tipo horn, F=20 kHz, P=0-450 W, T=20 y 60 °C, V=0.2 L	Al aumentar la temperatura la degradación se afecta grandemente, casi no hay degradación a 60 °C. No se observa degradación del compuesto a 20 kHz. El mecanismo fundamental de reacción es la reacción con los radicales hidroxilos	Velegraki et al., 2006
Ambroxol	Reactor tipo cup-horn, F=850 kHz, P <sub>real</sub> =142 W, T=35 °C, V=0.4 L.	El uso del ultrasonido mejora de forma considerable la biodegradabilidad del ambroxol.	Brüggemann et al., 2003
Diclofenaco	Reactor tipo cup-horn, F=24, 216 y 617 kHz, P=0-200 W Reactor tipo cup-horn, F=850 kHz, P=30-120 W T=25 °C, V=0.3 L.	Frecuencia óptima 617 kHz. 80 % de remoción en 30 min. Cinética de degradación de pseudo primer orden (617 kHz)	Hartmann et al., 2008
Ibuprofeno	Reactor tipo cup-horn, F=300 kHz, P <sub>cal</sub> =20-80 W, T=25 °C, V=0.3 L.	Cinética de degradación de pseudo primer orden. La velocidad de reacción aumenta con la concentración. El mecanismo fundamental de reacción es la reacción con los radicales hidroxilos. A pH superior al pKa menores velocidades de degradación. El medio ácido favorece la degradación. En 2 horas remoción total del compuesto y 90 % remoción de la DQO. Efluente con DBO <sub>5</sub> /DQO=0.36	Méndez et al., 2008
17 $\alpha$ -estradiol estrona equilina 17 $\beta$ -estradiol etinil estradiol levonorgestrel/norgestrel	Reactor tipo cup-horn, F=20 kHz, I=18 W/cm <sup>2</sup> , V=0.25 L Reactor tipo cup-horn, F=20 kHz, I=13 W/cm <sup>2</sup> , V=0.155 L. T=20 °C	En 25 min entre un 60-90 % de conversión. Cinética de degradación de pseudo primer orden. El medio ácido (pH 3) favorece la degradación del 17 $\alpha$ -estradiol, el 17 $\beta$ -estradiol, el etinil estradiol, la equilina y la estrona. Mejor degradación del levonorgestrel/norgestrel a pH 9	Fu et al., 2007

Por su parte, Atanassova et al. (2005) utilizan el ultrasonido ( $F=80$  kHz,  $P=150$  W,  $T=25$  °C,  $V=0.2$  L) para lograr la reducción de la actividad antioxidante de un efluente real ( $DQO \approx 300$  mg/L, ácido cafeico  $C=16$  mg/L) y de una solución modelo (ácido cafeico  $C=16$  mg/L), obteniendo una reducción de la actividad antioxidante de 20 % y 78 % respectivamente. Sin embargo, el uso del ultrasonido ( $F=500$  kHz, densidad de potencia real= $150$  kW/m<sup>3</sup> y  $T=20.8$  °C) en el tratamiento de un efluente real de la industria del papel no produce ninguna reducción de la toxicidad y de la DQO según reportan Commenges et al. (2000).

- A modo de conclusión podría decirse que con el grado actual de desarrollo de la sonoquímica, los reactores sonoquímicos ofrecen un gran potencial en la destrucción de compuestos orgánicos, con mejores resultados a frecuencias en el orden de las centenas de kHz. Sin embargo existen un número considerable de limitaciones técnicas que deben ser resueltas. Otra limitante es el costo actual de la irradiación ultrasónica a escala industrial, que es un orden de magnitud superior al costo de otros procesos de tratamiento según reporta Peters (2001). Por otro lado la aplicación del ultrasonido no siempre ofrece buenos resultados, encontrándose que en algunos casos este tratamiento no ofrece mejora alguna en la reducción de la DQO y de la toxicidad.

-

### ***1.3.3. La oxidación húmeda y la oxidación húmeda catalítica.***

La oxidación húmeda es un proceso originalmente desarrollado por Zimmerman (1950). En la actualidad existen en el mundo más de 200 plantas de tratamiento que utilizan esta tecnología. La mayoría de estas utilizan la WAO para el tratamiento de lodos aunque algunas lo utilizan para la regeneración de carbón activado y el tratamiento de aguas residuales industriales (Eftaxias, 2002).

En este proceso los contaminantes orgánicos disueltos o suspendidos son oxidados en la fase acuosa con aire u oxígeno a altas temperaturas y presiones. La temperatura depende de la naturaleza del compuesto a degradar, pero normalmente oscila entre 150 y 350 °C y presiones entre 20 y 200 bar. La remoción de la DQO puede alcanzar valores entre 90 y 95 % (Eftaxias, 2002). Teóricamente, los productos finales de este proceso son el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O pero una característica inherente al mismo es la formación de ácidos carboxílicos de pequeño peso molecular. En un proceso típico, entre un 5 y un 10 % del Carbono orgánico Total (COT) de la corriente de entrada permanecerá en forma de ácidos carboxílicos fundamentalmente, los ácidos oxálico, acético y fórmico (Maugans y Ellis, 2002). Cuando en el medio reaccionante existen compuestos nitrogenados, estos pasarán a amonio, nitratos y nitrógeno molecular; el fósforo a fosfatos; el azufre a sulfatos y el cloro a cloruros (Maugans y Ellis, 2002 y

Levec y Pintar, 2007). A diferencia de otros procesos térmicos, la WAO no produce dioxinas, furanos ni cenizas (Levec y Pintar, 2007).

Algunas aplicaciones industriales de este proceso aparecen bajo el nombre de Zimpro, Vertech, Wetox, Kenox, Oxyget, Ciba-Geigy, Loprox, NS-LC, Osaka gas y Kurita. Las diferencias fundamentales entre estos procesos son el tipo de reactor utilizado y la presencia o no de catalizadores en el sistema (Eftaxias, 2002, Bhargava et al., 2006).

A pesar de la exitosa aplicación a escala de laboratorio de la CWAO, la misma no ha encontrado el mismo reconocimiento industrial que la WAO. Las razones fundamentales son que los catalizadores homogéneos deben ser removidos del sistema en un paso posterior de separación y en el caso de los catalizadores heterogéneos, los mismos deben mantener su actividad catalítica durante un periodo suficientemente prolongado.

La aplicación industrial de la CWAO utiliza tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos. Algunos ejemplos de los sistemas homogéneos son el proceso Ciba-Geigy, que utiliza  $\text{Cu}^{2+}$  a elevadas temperaturas ( $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), y el sistema Loprox, que utiliza  $\text{Fe}^{2+}$  a condiciones más suaves de temperatura y presión (Luck, 1996). La aplicación industrial de los catalizadores heterogéneos se limita a los procesos NS-LC, que utiliza catalizadores de Pt- Pd/ $\text{TiO}_2$  - $\text{ZrO}_2$  ( $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), y el proceso Osaka, que utiliza una mezcla de metales y metales preciosos sobre soportes de  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{TiO}_2$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Eftaxias, 2002 y Pintar y Levec, 1992). Sorprendentemente, las aplicaciones industriales de la CWAO no operan a temperaturas y presiones significativamente inferiores a aquellas que utilizan los procesos basados en la WAO, esto contradice los resultados a escala de laboratorio que han probado una eficiencia superior de la CWAO a condiciones más suaves de temperatura y presión (Eftaxias, 2002).

Por otro lado, es bien conocido que los sistemas integrados para el tratamiento de aguas residuales ofrecen mejores resultados que los sistemas simples de oxidación por lo que los investigadores del tema aplican nuevos conceptos. Así pues, se pueden encontrar procesos de adsorción y oxidación secuencial o adsorción y oxidación simultánea (Stüber et al., 2005). El Laboratorio de Ingeniería Química de Toulouse ha propuesto combinar las ventajas respectivas de la adsorción en carbón activado y la WAO en un proceso híbrido que ocurre en un mismo reactor, conocido como ADOX (Delmas et al., 2002; Polaert et al., 2002). A diferencia de la CWAO convencional, en este proceso no todo el efluente debe someterse en continuo a altas temperaturas y presiones sino que la adsorción ocurre a temperatura ambiente y la oxidación de los contaminantes orgánicos y la recuperación del catalizador ocurren en el mismo reactor en forma discontinua a altas presiones y temperaturas.

### **1.3.3.1. Aplicación del carbón activado como catalizador en la oxidación húmeda catalítica.**

Debido a la potencialidad de la CWAO para el tratamiento de aguas residuales de alta carga, innumerables esfuerzos se han realizado en las tres últimas décadas para desarrollar catalizadores activos y estables pero, a pesar de ello, los mismos constituyen todavía materiales relativamente caros.

Los carbones activados (ACs) son materiales versátiles que poseen no solamente excelentes cualidades como adsorbentes y soportes de catalizadores sino que también han mostrado una actividad catalítica importante en la oxidación de diferentes compuestos. Una revisión de la literatura dedicada a la CWAO demuestra la poca atención que ha recibido la actividad catalítica de los ACs con respecto al resto de los catalizadores (Fortuny et al., 1998; Stüber et al., 2001; Nunoura et al., 2002; Suárez-Ojeda et al., 2005, Eftaxias et al., 2006, Quesada et al., 2008).

Los ACs son materiales baratos debido a su fácil obtención a partir de cualquier fuente carbonácea mediante la activación física o química y la pirólisis a temperaturas elevadas. Existe una gran variedad de ACs comerciales y dependiendo de la preparación de los mismos, ellos pueden poseer un área superficial específica que varía entre 10 y 2500 m<sup>2</sup>/g y una distribución del tamaño de poros que incluye microporos (<2 nm), mesoporos (>2-50 nm) y macroporos (>50 nm). Estas propiedades estructurales les confieren las excelentes cualidades como adsorbente, que ellos poseen. Por otro lado los ACs poseen grupos funcionales en su superficie (ácidos, básicos o neutros) que pueden afectar sus cualidades como adsorbente (Terzyk y Rychlicki, 2000; Terzyk, 2002; Terzyk et al., 2003; Quesada et al., 2007), como soporte de catalizador o catalizador (Stüber et al., 2005).

Boehm (1994), Stöhr et al. (1991) y Radovic y Rodríguez-Reinoso (1997) señalan en sus trabajos que los grupos funcionales de la superficie de los ACs juegan un papel fundamental en el mecanismo de reacción heterogénea, por lo que la tendencia a relacionar la actividad catalítica de los ACs con el área superficial debe cambiarse.

Los escasos reportes encontrados sobre la utilización del AC como catalizador en la CWAO, utilizan fenol y fenoles sustituidos como contaminantes modelos y estudian fundamentalmente la actividad catalítica, la estabilidad del AC y el rendimiento. No obstante, algunos trabajos, de reciente aparición, estudian el papel que juega la química de la superficie y las propiedades estructurales en la reacción de oxidación (Baricot, 2008; Quintanilla et al., 2008; Santiago et al., 2005).

### **1.3.3.2. Actividad y estabilidad de los carbones activados.**

Stüber et al. (2005) afirman en su trabajo que el origen y la preparación del AC juegan un papel fundamental en la oxidación del fenol y que los grupos básicos de la superficie del AC y su habilidad

para crear radicales oxigenados son determinantes en el mecanismo de reacción. Fortuny et al. (1998) reflejan que tres ACs diferentes, obtenidos a partir de madera, mineral y cáscara de coco poseen conversiones del fenol de 40, 15 y 8 % respectivamente.

Algunos estudios se han realizado con fenoles substituidos como el p-clorofenol, 2 aminofenol, ácido salicílico y el ácido 5 sulfasalicílico. La mayoría de ellos se han realizado en lecho fijo y los carbones activados se han reutilizado varias veces hasta alcanzar el estado estacionario. Los ACs usados ofrecen una casi completa conversión de los fenoles substituidos con grupos cloro y amino bajo las condiciones usadas en los estudios. Por su parte, la presencia de los grupos carboxílicos y sulfa disminuyen la conversión del ácido salicílico y del ácido 5 sulfasalicílico a un 40 %. El uso de ACs en la CWAO conlleva a la acumulación en el sistema de ácido acético, el mismo representa el 15 % del COT o la DQO final de la fase líquida, según Stüber et al. (2005). Desde el punto de vista medioambiental esto no representa ningún problema por cuanto el ácido acético es biodegradable pero la presencia de este producto produce una disminución del pH por debajo de 3 lo que obliga a utilizar materiales de construcción y catalizadores que resistan estas drásticas condiciones.

Con el objetivo de ganar en claridad sobre el efecto que los grupos funcionales en la degradación de fenoles substituidos, Stüber et al. (2005) estudiaron la oxidación del fenol, m-xileno, o-cresol, o-clorofenol, p-nitrofenol, anilina, nitrobenzeno y el sulfolano usando para ello el mismo AC y las mismas condiciones de operación ( $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2}=9\text{ bar}$ ,  $t=50\text{ h}$ ,  $C_0=5\text{ g/L}$  excepto  $C_{0\text{ m-xileno}}=0.2\text{ g/L}$  y  $C_{0\text{ p-nitrofenol}}=2\text{ g/L}$ ). Sus resultados demuestran que el fenol, m-xileno, o-cresol y o-clorofenol poseen tasas de conversión entre 70 y 100 % mientras las conversiones para los fenoles substituidos con grupos nitrogenados y azufre no sobrepasan el 15 %. La conclusión de este estudio es que la facilidad del compuesto en particular para formar radicales libres es un parámetro clave en la eficiencia del proceso y que los compuestos con mayores conversiones son aquellos que poseen un menor potencial de oxidación.

Un parámetro clave para el desarrollo y la aplicación de la CWAO es la estabilidad y la desactivación del catalizador utilizado. Tanto para la CWAO, de forma general, como para el caso particular del uso de los ACs, este es un aspecto escasamente estudiado.

Stüber et al. (2005) demuestran que cuando se utiliza la CWAO con ACs, el uso de temperaturas entre 120 y 160 °C y presiones de 9 bar es suficiente para observar una paulatina oxidación del AC que a su vez conlleva a la reducción de la conversión del compuesto bajo estudio (fenol). Además demuestran que bajo las mismas condiciones de temperatura, presión parcial de oxígeno y flujo de aire, pero en ausencia de la fase líquida (agua + compuesto), no se observa ninguna oxidación del AC (no hay cambio en el peso del mismo). Los mismos autores reportan que una manera eficiente de disminuir las

pérdidas de carbón es el control de la temperatura y la concentración de oxígeno en la superficie del carbón y proponen trabajar a temperaturas que oscilen entre 120 y 160 °C.

Por su parte Fortuny et al. (1998) estudiaron la estabilidad de un AC durante 10 días de oxidación del fenol a 140 °C y  $p_{O_2}$  entre 1 y 9 bar. El uso de 4 y 9 bar conduce a una disminución continua de la conversión de fenol mientras cuando se trabaja a 1 y 2 bar se obtiene una conversión constante después del primer día de trabajo. La tendencia de la conversión coincide con las pérdidas de AC encontradas. Presiones parciales de 9 y 4 bar conllevan a la pérdida de un 33 y un 16 % del peso original del AC. Por su parte el trabajo a 2 bar no provoca cambios de peso y 1 bar conduce a un aumento del 16 % del peso original del AC. Estos resultados conducen a los autores a elegir como condiciones ideales para la CWAO del fenol, una temperatura de 140 °C y una  $p_{O_2}$  de 2 bar, que le permiten obtener una actividad catalítica estable sin provocar pérdidas significativas del AC.

Otro aspecto que juega un papel fundamental en la oxidación del carbón es la concentración inicial del contaminante. Stüber et al. (2005), demuestran que si la corriente de entrada está desprovista de fenol (agua solamente), después de 9 días de uso a 9 bar de  $p_{O_2}$ , el carbón sufre una combustión total. Por otro lado en un experimento complementario, en lecho fijo, que utiliza diferentes concentraciones iniciales de entrada, ponen en evidencia que la combustión del AC depende fuertemente de la concentración inicial del contaminante. El uso de una concentración tan baja como un 1g/L reduce cinco veces el peso del AC y, por el contrario, el uso de 10 g/L conduce a un aumento del 30 % del peso inicial del AC.

Estos hallazgos sugieren que el fenol adsorbido y/o los productos de reacción protegen la superficie del carbón del ataque de oxígeno molecular. El aumento de peso del AC, cuando se usan concentraciones más importantes se debe a la adsorción irreversible de productos de reacción. Según Tessmer et al. (1997), esta adsorción irreversible dependerá de los grupos químicos presentes en la superficie del carbón. Los autores plantean que los grupos ácidos limitan las reacciones de acoplamiento oxidativo y preservan la superficie del carbón.

Es muy importante señalar que durante la CWAO las propiedades estructurales y químicas de la superficie de los ACs van a sufrir ciertas modificaciones. En primer lugar, el depósito de los productos irreversiblemente adsorbidos puede conllevar al bloqueo de los poros del AC y a la consiguiente disminución de su actividad catalítica, y por otro lado, incluso si la presencia del oxígeno no conduce a pérdidas importantes por combustión, el mismo puede crear continuamente nuevos grupos en la superficie del AC lo que cambiará su actividad catalítica original. Todo lo anterior nos conduce a afirmar que la actividad catalítica de un AC estará gobernada tanto por el cambio de la química de la superficie como por el cambio en las propiedades estructurales (porosidad, área superficial) del AC.

### 1.3.3.3. Degradación de contaminantes orgánicos mediante la CWAO.

Muchos han sido los compuestos simples estudiados bajo la CWAO en las últimas tres décadas (Bhargava, 2006), usando para ello una gran variedad de catalizadores. Sin embargo, como ya se señaló anteriormente, la cantidad de estudios realizados usando el AC como catalizador es despreciable en comparación con el resto de los catalizadores. La tabla 1.6 ofrece algunas de las investigaciones de la CWAO de compuestos orgánicos.

Como puede apreciarse, estos estudios se limitan solamente al uso de compuestos puros. El estudio de mezclas aparece recientemente en el trabajo de Manole (2007) y Manole et al. (2007) que reportan la CWAO sobre AC, en lecho fijo, de una mezcla equimolar de fenol y ácido 4 hidroxibenzoico (4AHB) a temperatura de 140°C y  $p_{O_2}$  de 2 bar. Según estos trabajos la afectación en la conversión del producto depende en gran medida de las características del compuesto en cuestión. Así, por ejemplo, el fenol aumenta su conversión cuando se encuentra en mezcla equimolar con el 4AHB mientras la presencia del fenol disminuye la conversión de este último. Según los autores, este fenómeno puede deberse a una mayor desactivación del catalizador cuando el fenol se encuentra presente, como consecuencia de una mayor formación de polifenoles no oxidables sobre la superficie del AC. Estos trabajos plantean la hipótesis de un posible efecto protector del 4 AHB sobre el AC.

A pesar de la falta de información respecto al comportamiento de mezclas frente a la CWAO, en la literatura pueden encontrarse referencias que utilizan este proceso para el tratamiento de aguas residuales reales de la industria.

Prasad et al. (1987) reportan el uso de la CWAO para el tratamiento de aguas residuales de la industria del papel, donde utilizan como catalizador óxidos de cobre, zinc y dióxido de selenio. La variación de la DQO observada por estos autores decrece rápidamente al inicio de la reacción y después muy lentamente, lo que indica una primera oxidación de los compuestos complejos y luego una lenta degradación de los ácidos de pequeño peso molecular, formados durante la oxidación (productos recalcitrantes). An et al. (2001) utilizan catalizadores de Pd para la CWAO del mismo tipo de efluentes y demostraron la estabilidad de estos catalizadores a temperaturas entre 162 y 167 °C.

Lei et al. (1998), utilizan la CWAO con catalizadores heterogéneos de cobre para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Sin embargo, Chen et al. (1999) demuestran en su trabajo que el uso de catalizadores de cobre en la CWAO de efluentes de la industria textil no es un método eficiente cuando existe una fuerte concentración de colorantes y que, el uso de promotores de la oxidación, como el  $H_2O_2$ , puede mejorar este resultado. Las aguas residuales procedentes de la refinación del petróleo también han sido tratadas mediante CWAO según reportan Prasad et al. (2004), al utilizar catalizadores

homogéneos de cobre (II), temperatura de 200 °C y una  $p_{O_2}$  de 0.5 MPa. Los autores alcanzan una remoción de hasta un 65% después de 3 horas de reacción.

Tabla 1.6. Aplicación de la CWAO en la degradación de compuestos orgánicos.

Contaminante	Catalizador	Condiciones	Remoción	Referencia
Fenol	CeO <sub>2</sub>	$p_{O_2} = 0.5-1.5$ MPa, T =160-180 °C	COT=80% (3 h, 1.0 MPa, 160 °C)	Lin et al., 2003
	CeO <sub>2</sub> /γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$p_{O_2} = 1.5$ MPa, T = 180 °C	> 95% (2 h); DQO = 80% (2 h)	Chen et al., 2004
	CuO/C	$p_{O_2} = 3.6$ MPa, T = 180 °C	95% (1 h)	Alvarez et al., 2002
	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$p_{O_2} = 0.15-1$ MPa, T = 105-130 °C	100% (1 h, $p_{O_2} = 0.56$ MPa, T = 130 °C) COT= 95% (2 h, 130 °C, 5.6 bar)	Pintar y Levec, 1992
	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$p_{O_2} = 0.3$ MPa, T = 130 °C	100% (2 h)	Levec, 1990
	CuO-ZnO-C-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$p_{O_2} = 0.5$ MPa, T = 130 °C	100% (40 min)	Akyurtlu et al., 1998
	CuO-CeO <sub>2</sub>	$p_{O_2} = 0.73$ MPa, T = 150 °C	COT=91% (5 h)	Hocevar et al., 2000
	Ru-Ce/C	$p_{O_2} = 2$ MPa, T = 160 °C	100% (3 h)	Oliviero et al., 2000
	Ru- CeO <sub>2</sub> /C Ru/C		92% (3 h) 82% (3 h)	
	Carbón activado de madera	TBR, $p_{O_2} = 0.1-0.9$ MPa, T = 120-160 °C, $\tau=0.05-0.6$ h, 7 g de AC	99%, COT=85% ( $p_{O_2} = 0.2$ MPa, T = 140 °C)	Fortuny et al., 1998
	Carbón activado de cáscara de coco	Tanque agitado, $p_{O_2} = 0.35-0.95$ MPa, T = 100-160°C, $t_R=6$ h, 1-4 g de AC °C	50-99%	Stüber et al., 2001
	Carbón activado	Lecho fijo, 1.6 MPa, T = 160°C, $\tau = 0.03-0.3$ h	99%, COT=85%	Yustos et al., 2003
	Carbón activado de cáscara de coco	TBR, $p_{O_2} = 0.1-0.9$ MPa, T = 120-160 °C, $\tau = 0.05-0.6$ h, 7 g de AC	100%, DQO=70% ( $p_{O_2} = 0.2$ MPa, T = 160 °C)	Eftaxias et al., 2005
Carbón activado	Tanque agitado, $p_{O_2} = 0.33$ MPa, T = 150 °C, $t_R= 5$ h, 9 g de AC Lecho Fijo, $p_{O_2} = 0.05-0.2$ MPa, T = 120-160 °C, $\tau= 0.095-0.65$ h, 326 g de AC	80% 70%	Suwanprasop et al., 2005	
Carbón activado	Lecho Fijo, $p_{O_2} = 1.6$ MPa, T = 160 °C, $t_{os}= 60$ h, 1-3.5 g de AC	100%, COT=70%	Santos et al., 2005	
anilina	Carbón activado TBR, $p_{O_2} = 0.2$ MPa, T = 140 °C, $\tau=0.12$ h, 7 g de AC	90%, COT=90%	Suarez-Ojeda et al., 2005	
o-cresol p-cresol	Carbón activado Lecho fijo, $p_{O_2} = 1.6$ MPa, T = 160 °C, $t_{os}= 60$ h	100%, COT=90% (o-cresol) 100%, COT=70% (p-cresol)	Santos et al., 2006	

(Continuación tabla 1.6)

p-clorofenol	Pt/AC Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt/ CeO <sub>2</sub> Pd/AC Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd/ CeO <sub>2</sub> Ru/AC Ru/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ru/ CeO <sub>2</sub> Pt/Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Carbón activado	Tanque agitado p <sub>O2</sub> = 2.6 MPa, T =180 °C, t <sub>R</sub> = 1 h	COT=98% (1h) COT=91% (1h) COT=50% (1h) COT=97% (1h) COT=82% (1h) COT=45% (1h) COT=92% (1h) COT=72% (1h) COT=66% (1h) COT=85% (1h) DQO=68%	Qin et al., 2001
	Carbón activado	TBR, p <sub>O2</sub> = 0.2 MPa, T = 140 °C, τ=0.12 h, 7 g de AC	45%, COT=50%	Suarez-Ojeda et al., 2005
p-nitrofenol o-nitrofenol	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	p <sub>O2</sub> = 0.3 MPa, T =180 °C,	80% (2.5 h) (p-nitrofenol)	Levec, 1990
	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	p <sub>O2</sub> = 0.56 MPa, T =140 °C	95% (2.5 h) (p-nitrofenol)	Pintar y Levec, 1992
	Pt/ TiO <sub>2</sub>	p <sub>O2</sub> = 1 MPa, T =150-200 °C	COT = 70% (0.5 h, 150 °C) (p-nitrofenol)	Higashi et al., 1992
	Carbón activado	Lecho fijo, p <sub>O2</sub> = 0.72 MPa, T =150-180 °C, t <sub>R</sub> =3.5-6.5 h	90% (p-nitrofenol)	González, 2002
	Carbón activado	Lecho fijo, p <sub>O2</sub> = 1.6 MPa, T = 160 °C, t <sub>os</sub> = 60 h	100%, COT=80% (o-nitrofenol) 100%, COT=40% (p-nitrofenol)	Santos et al., 2006
	Carbón activado	TBR, p <sub>O2</sub> = 0.2 MPa, T = 140 °C, τ=0.12 h, 7 g de AC	70%, COT=90%	Suarez-Ojeda et al., 2005

Por otro lado, la CWAO no resulta una buena opción en el tratamiento eficiente de los efluentes resultantes de la destilación de alcohol, según reportan Belkacemi et al. (1999) y Dhale y Mahajani (2000). Sus resultados demuestran un rápido envenenamiento de los catalizadores frente a las aguas residuales de esta industria.

En la literatura no aparece ninguna referencia que aborde el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica mediante la CWAO.

#### **1.4. CONCLUSIONES.**

1. Los productos farmacéuticos se consumen en grandes cantidades en el mundo entero y debido al envejecimiento de la población no se prevé un decrecimiento de este indicador. La presencia de los fármacos en diferentes cuerpos de agua ha sido ampliamente reportada en la literatura, fundamentalmente en los países desarrollados. El paracetamol es uno de los contaminantes más frecuentemente encontrado y en mayores concentraciones en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento, ríos y lodos. La contaminación por medicamentos proviene, fundamentalmente, de la remoción insuficiente de estos productos en las plantas de tratamiento, que utilizan principalmente procesos biológicos. Para cumplir con los requerimientos actuales de vertido de aguas residuales a los diferentes cuerpos de agua, se hace indispensable el desarrollo de nuevas técnicas de tratamiento que permitan una remoción más eficiente de los productos farmacéuticos y la consiguiente disminución del impacto que los mismos suponen para el medio ambiente.

2. Los AOPs han despertado un interés creciente en los últimos 15 años y, aunque existen en la literatura innumerables ejemplos de sus aplicaciones en la remoción de compuestos orgánicos, en el caso particular de los productos farmacéuticos existen unas pocas publicaciones aparecidas a partir del año 2003. Los AOPs se prefieren para el tratamiento de aguas residuales con una carga contaminante inferior a los 10 g/L de DQO (Andreozzi et al., 1999). Existen aplicaciones a nivel industrial de algunos de estos procedimientos pero su principal desventaja es el alto costo de tratamiento.

3. El ultrasonido es un método de tratamiento que permite la remoción de compuestos orgánicos sin añadir al medio agentes químicos y trabaja a temperatura y presión ambiental. Este método de tratamiento ha sido aplicado para la remoción de hidrocarburos aromáticos y clorados, colorantes, surfactantes, pesticidas y herbicidas y más recientemente en el tratamiento de contaminantes farmacéuticos. El uso del ultrasonido en la degradación de aguas residuales reales deberá constituir una de las prioridades de los investigadores en el futuro. La eficiencia de degradación de los contaminantes depende, en gran medida, del tipo de reactor, de la geometría del sistema, de los parámetros de operación como la frecuencia, potencia, temperatura y presión y de las propiedades físico-químicas del sistema. Para mejorar la eficiencia de la degradación, el efecto del ultrasonido puede ser intensificado trabajando con variables tales como, los gases disueltos y la presencia de sólidos y de sales en el sistema.

4. La aplicación del ultrasonido en la degradación de contaminantes orgánicos a escala industrial se ha visto limitada debido a la necesidad de encontrar materiales adecuados para la construcción de transductores que trabajen a altas frecuencias y potencias y, por otro lado, debido a los altos costos para producir la energía acústica.

- 5. La CWAO es un procedimiento que se utiliza desde hace tres décadas en la degradación de diferentes contaminantes, sin embargo desde el punto de vista industrial, la CWAO ha recibido mucho menos atención que la oxidación no catalítica. Este proceso es preferible cuando las cargas del agua residual son superiores a los 10 g/L de DQO. La limitante fundamental para el empleo de la CWAO a nivel industrial es el desarrollo de catalizadores que mantengan una actividad catalítica estable durante largos periodos de tiempo y que el costo de los mismos no haga de este proceso un tratamiento prohibitivo. El uso de los AC como catalizador ha sido escasamente abordado en la literatura, incluso si los primeros resultados son alentadores. Por otro lado, muy poco se ha hecho para relacionar las propiedades estructurales y la química superficial de los AC con su actividad catalítica, lo que podría ayudar a desarrollar ACs adecuados para cada uso en específico. La literatura concerniente al uso de la CWAO utiliza fundamentalmente contaminantes modelos pero la misma ha encontrado ya aplicaciones para el caso de las aguas residuales reales de la industria del papel, la industria textil y la del petróleo. No existe hasta la fecha ningún reporte concerniente a los productos farmacéuticos o las aguas residuales reales de la industria farmacéutica.

6. A partir del análisis de la bibliografía, la presente tesis abordará el tratamiento de disoluciones modelos del paracetamol y la levodopa, utilizando para ello el ultrasonido, la adsorción, la CWAO y el proceso ADOX, teniendo en cuenta la experiencia del Laboratorio de Ingeniería Química de Toulouse en el uso de estos procesos en la degradación de contaminantes orgánicos.

***2. TRATAMIENTO SONOQUÍMICO DE DISOLUCIONES MODELOS DE  
LEVODOPA Y PARACETAMOL.***

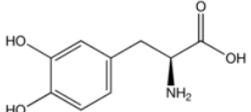
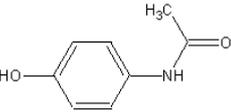
## 2.1 Introducción.

Como se explicó en el primer capítulo, el paracetamol es uno de los contaminantes más frecuentemente encontrado y en mayores concentraciones en diferentes cuerpos de agua. Numerosos estudios reportan su presencia en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento, ríos y lodos (Bound y Voulvoulis, 2006; Gomez et al., 2006; Kinney et al., 2006; Thomas et al. 2007; Sang et al., 2007; Al-Rifai et al., 2007). La formación de compuestos tóxicos durante la cloración de aguas contaminadas con este fármaco ha sido reportada también por Bedner y Maccrehan (2006).

Por otra parte, la levodopa es el medicamento por excelencia para el tratamiento del mal de Parkinson (Lara et al., 2005) y aunque su presencia en cuerpos de agua no ha sido reportada aun, este producto fue identificado en los efluentes de una planta productora de medicamentos en Cuba (Tamayo, 2008). Los efectos de este fármaco en la muerte celular por estrés oxidativo y su neurotoxicidad en animales fueron demostrados por Mormont y Laloux (2002). Debido a la similitud estructural de la levodopa y el paracetamol pero a sus diferentes propiedades físico-químicas se decidió acometer el trabajo de esta tesis con ambos fármacos.

La tabla 2.1 muestra la fórmula estructural y las propiedades físicas de ambos compuestos.

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas de la levodopa y el paracetamol. Ka: constante de disociación ácida, Kow: coeficiente de partición octanol/agua.

Propiedades	Levodopa	Paracetamol	Referencia
Fórmula estructural	 <chem>C9H11NO4</chem>	 <chem>C8H9NO2</chem>	
Solubilidad en agua, g/L	1.65 (20°C)	14 (20°C)	Granberg y Rasmuson, 1999 Jones et al., 2002
Log Kow	-2.9	0.49	Kankkunen., 2002 Granberg y Rasmuson, 1999
pKa	2.3 (Carboxilo) 8.7(amino) 9.7 (fenol 1) 13.4 (fenol 2)	9.5 (fenol)	Kankkunen., 2002 Jones et al., 2002 Drugs.com.

Este capítulo está dedicado al uso del ultrasonido de alta frecuencia en la degradación de la levodopa y el paracetamol. Se estudia la influencia de parámetros de operación tales como la frecuencia, la

potencia y la concentración inicial de los contaminantes, siguiendo para ello el grado de conversión así como el grado de mineralización alcanzado (DQO). Se realiza la descripción de la cinética de la reacción de oxidación para ambos compuestos. Para conocer los posibles mecanismos de reacción del paracetamol y la levodopa así como las zonas donde ocurre la reacción, se hace uso de la adición de n-butanol un conocido atrapador de radicales hidroxilos en la fase gaseosa y la interfase (Vassilakis et al., 2004; Manousaki et al., 2004). Se utilizan la DBO y las pruebas respirométricas como métodos para evaluar la biodegradabilidad del los efluentes resultantes de la sonólisis de la levodopa y el paracetamol. Por último, se estudia la degradación de la levodopa y el paracetamol en presencia de un oxidante como el  $H_2O_2$ .

## 2.2. Materiales y métodos.

### 2.2.1. Reactivos.

El agua ultrapura utilizada para preparar todas las disoluciones o como fase móvil del HPLC, se obtuvo de un sistema de purificación de agua PURELAB Option (Elga).

La tabla 2.2 muestra todos los reactivos utilizados, su calidad y la procedencia.

Tabla 2.2. Reactivos empleados en la degradación sonoquímica de la levodopa y el paracetamol.

Reactivo	Calidad	Suministradores	Reactivo	Calidad	Suministradores
Levodopa	99 %	Sigma-Aldrich	Peróxido de hidrógeno	30%	Fluka
Paracetamol	99 %	Sigma-Aldrich	Hidróxido de sodio (NaOH)	99 %	Sigma-Aldrich
Acetonitrilo	HPLC	Scharlau-Chemie	Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )	95-97 %	Sigma-Aldrich
Ácido ortofosfórico	85 %	Fluka	Acetato de sodio	99 %	Sigma
n-Butanol	99.5 %	Panreac			

### 2.2.2. Equipamiento y modo operatorio.

El reactor ultrasónico utilizado (Meinhardt Ultraschalltechnik) es del tipo cup-horn, con transductores planos de acero inoxidable de 40 mm de diámetro, en contacto directo con la disolución reaccionante. El reactor permite trabajar a frecuencias de 574, 860 y 1134 kHz y potencia variable. El recipiente de reacción tiene un volumen efectivo de 0.5 L y una camiseta para el control de la temperatura. La figura 2.1 muestra el esquema del reactor.

Toda la energía suministrada al reactor ultrasónico no es utilizada para producir la cavitación debido a las pérdidas al transformar la energía eléctrica en energía mecánica, según lo muestra el anexo 2. La

eficiencia energética de los reactores ultrasónicos varía de un reactor al otro por lo que para comparar los resultados de esta tesis con los de otros autores es imprescindible conocer la potencia real dentro del reactor (Thompson y Doraiswamy, 1999).

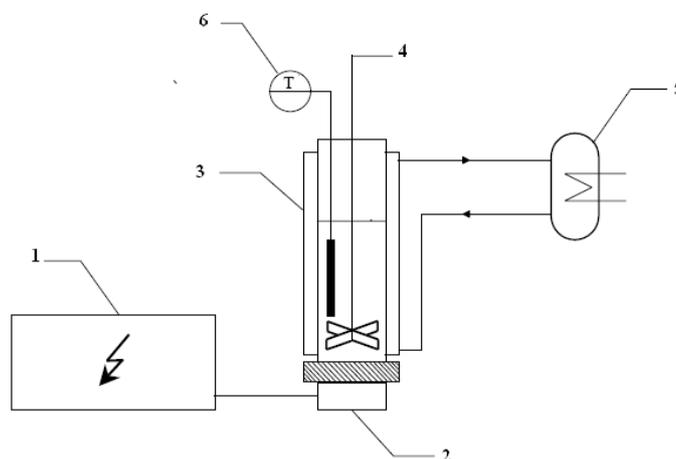


Figura 2.1. Montaje experimental del reactor ultrasónico: 1-generador ultrasónico, 2-transductores, 3-reactor de vidrio, 4-agitador, 5-criostato, 6- termopar.

La potencia real en el reactor ( $P_{cal}$ ) fue determinada mediante el método calorimétrico (Ratoarinoro et al., 1995; Koda et al., 2003), que supone que el reactor es adiabático y que la potencia transmitida al reactor se transforma en calor. De esta manera la  $P_{cal}$  se calcula mediante la ecuación:

$$P_{cal} = mC_p(dT/dt)_{t=0} \quad (14)$$

Donde  $m$ : masa de agua en kg,  $C_p$ : capacidad calorífica del agua en J/kg/K,  $T$ : temperatura en K,  $t$ : tiempo en s. Para determinar  $dT/dt$  el reactor se aísla térmicamente lo mejor posible y se sigue el aumento de la temperatura del agua durante un tiempo suficientemente corto como para que el aumento no sea considerable y se puedan despreciar las pérdidas de calor (5 min). La pendiente de la recta de la gráfica de  $T$  vs  $t$  da el valor de  $dT/dt$  y, a partir de la ecuación 14, se calcula  $P_{cal}$ .

Para conocer la eficiencia energética del reactor se calculó además la potencia enviada al transductor ( $P_{g/t}$ ) según la ecuación 15. La potencia de vacío ( $P_v$ ) y la potencia global ( $P_G$ ) se leen directamente en un potenciómetro ubicado a la entrada del generador, cuando el transductor no emite ultrasonido y cuando sí lo hace respectivamente.

$$P_{g/t} = P_G - P_v \quad (15)$$

### 2.2.2.1. Determinación de la influencia de los parámetros de operación y del mecanismo de reacción.

Los experimentos de degradación de la levodopa y el paracetamol se realizaron utilizando 300 mL de disolución a concentraciones de 25, 50, 100 y 150 mg/L. Se utilizaron frecuencias de 574, 860 y 1134 kHz y 4 niveles de potencia (32, 22, 17 y 9 W). La temperatura de reacción se mantuvo a 20 °C, los experimentos fueron realizados sin control de pH y las muestras (1mL) se tomaron a intervalos regulares de tiempo para los análisis de HPLC y DQO.

Además de los experimentos anteriormente descritos, se realizaron experimentos sin control de temperatura, sin agitación y a diferentes pH (2, 3, 5, 7 10 y 12) para valorar la influencia de estos parámetros.

Para la determinación del mecanismo de reacción se añadió n butanol a la mezcla reaccionante de ambos productos ( $C_0=25\text{mg/L}$ ,  $F=574\text{ kHz}$  y  $P_{\text{cal}}=32\text{W}$ ). Teniendo en cuenta los estudios anteriores con este compuesto se añadió un exceso del n butanol en una cantidad que fue 22 veces la concentración molar de los fármacos (Vassilakis et al., 2004; Manousaki et al., 2004).

No todas las reacciones sonoquímicas se hicieron con réplica, sino que se repitieron algunas experiencias entre 2 y 3 veces con el fin de evaluar la reproducibilidad. El intervalo de confianza respecto a la media se calculó para un 95 % de confiabilidad. Los intervalos de confianza se muestran sólo en las figuras donde este valor es imprescindible para comprender la significación estadística de los resultados.

### 2.2.2.2. Intensificación del ultrasonido con $H_2O_2$ .

Los ensayos de intensificación del ultrasonido con  $H_2O_2$  se realizaron a  $C_0=25\text{mg/L}$ ,  $F=574\text{ kHz}$  y  $P_{\text{cal}}=32\text{W}$ . Los reportes sobre el uso del peróxido de hidrógeno conjuntamente con el ultrasonido hacen uso de diferentes concentraciones de este oxidante sin dar explicaciones sobre la elección realizada. Estas concentraciones varían en las publicaciones desde 2 hasta 30 veces la concentración del contaminante estudiado (Chakinala et al., 2008; Ranjit et al., 2008; Velegraki et al., 2006; Manousaki et al., 2004; Vassilakis et al., 2004; Lin et al., 1996; Chen et al., 1990). En este trabajo, la concentración de  $H_2O_2$  utilizada como referencia fue la concentración estequiométrica necesaria para la oxidación total de la levodopa y el paracetamol según las ecuaciones 16 y 17 y la concentración del oxidante se aumento de experimento en experimento hasta obtener un máximo en la velocidad de reacción. Las condiciones de estos experimentos se describen en tabla 2.3.

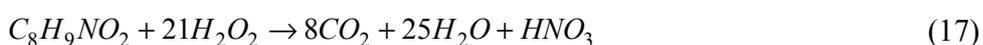
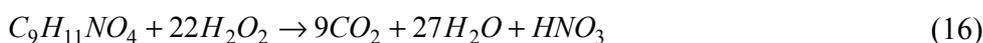


Tabla 2.3. Volúmenes y concentraciones correspondientes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas en la intensificación del ultrasonido. Condiciones: C<sub>0</sub>=25mg/L, F=574 kHz y P<sub>cal</sub>=32W

Levodopa			Paracetamol		
Estequiometría	V H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	Conc H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Estequiometría	V H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	Conc H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
0.5	43	47	0.5	53	59
1	85	95	1	106	118
5	427	474	5	530	590
10	854	948	10	1064	1181
16	1500	1517	15	1596	1771

### 2.2.3. Métodos analíticos.

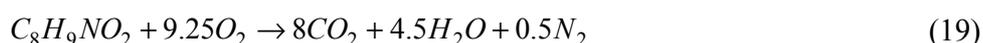
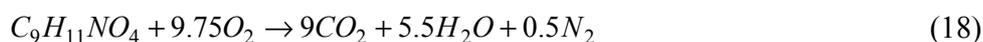
#### 2.2.3.1. Cromatografía Líquida de Alta Resolución.

El seguimiento de la concentración de levodopa y paracetamol en todos los experimentos se realizó por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), utilizando para ello un cromatógrafo PROSTAR con un detector UV/Vis Varian ProStar 310. La columna utilizada fue del tipo ProntoSIL C<sub>18</sub>, con una longitud de 250 mm y un diámetro de 2.5 mm. La velocidad de la fase móvil fue de 0.25 mL/min y la temperatura de 30 °C. En el caso de la levodopa, el volumen de inyección y la longitud de onda ( $\lambda$ ) fueron de 20 μL y 278 nm respectivamente, mientras para el paracetamol ambos parámetros fueron de 10 μL y 254 nm respectivamente. La fase móvil utilizada para la levodopa fue una mezcla al 99 %:1 % (v/v) de agua acidificada con ácido ortofosfórico (pH=2) y acetonitrilo, mientras que para el paracetamol se utiliza la misma fase móvil en proporción 90 %:10 % (v/v) (Kambia et al., 2006; Kankkunen et al., 2002). Una curva de calibración característica para ambos productos así como un ejemplo de los cromatogramas de ambos fármacos puede observarse en el anexo 3. El error de determinación de la concentración de la levodopa y el paracetamol se siguió en cada análisis y fue como promedio de 1.3 y 1.7 % respectivamente.

#### 2.2.3.2. Demanda Química de Oxígeno.

Para determinar el grado de mineralización de los contaminantes sometidos a ultrasonido se determinó la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de la disolución de partida y del efluente generado durante la oxidación sonoquímica. La DQO representa la cantidad de oxígeno utilizada por oxidantes químicos fuertes para oxidar completamente los compuestos orgánicos y minerales y sus unidades son mgO<sub>2</sub>/L. Para el cálculo de la DQO teórica de la levodopa y del paracetamol se escribieron las reacciones de oxidación de un mol de ambos productos, en función de la cantidad de oxígeno necesaria para degradar un mol del fármaco, según 18 y 19. Se comprobó experimentalmente que las ecuaciones de oxidación

planteadas son las adecuadas (y no las ecuaciones de oxidación total) y la estequiometría de la reacción se comprobó según lo muestra el anexo 4. Las ecuaciones 20 y 21 representan la DQO teórica para ambos compuestos.



$$DQO_{levodopa} = \frac{9.75 \times 32 \times C_{levodopa}}{197.19} = 1.582 \times C_{levodopa} \quad (20)$$

$$DQO_{paracetamol} = \frac{9.25 \times 32 \times C_{paracetamol}}{151.2} = 1.958 \times C_{paracetamol} \quad (21)$$

donde  $C_{levodopa}$  y  $C_{paracetamol}$  es la concentración de ambos fármacos en mg/L. La determinación de la DQO real de los efluentes se realizó mediante el método colorimétrico (Hach 8000) o método de digestión en reactor. Este método oxida completamente los compuestos orgánicos a 150 °C durante dos horas, en un medio ácido y en presencia de un exceso de un oxidante fuerte como el dicromato de potasio (Rouessac y Rouessac, 1997). El reactivo para la determinación de la DQO contiene, además, sales de plata y mercurio. Las sales de plata actúan como catalizador y las sales de mercurio son para evitar la interferencia de los iones cloruro, si estos estuvieran presentes en el medio. Este reactivo viene en tubos que contienen la cantidad necesaria de oxidante para oxidar el efluente según la DQO del mismo, calculada teóricamente. Se utilizaron tubos de DQO (Hach) para un intervalo de DQO comprendido entre 0 y 150 mg/L. Los compuestos orgánicos oxidables reducen el ión dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) en iones cromo ( $Cr^{3+}$ ). El residuo de  $Cr^{6+}$  se determina usando un espectrofotómetro UV a una  $\lambda=420$  nm. En el caso donde la DQO sobrepasó los 150 mg/L se realizaron diluciones de las muestras. Debido a los costos de los ensayos de la DQO, estos no pudieron hacerse siempre por triplicado, sin embargo el coeficiente de correlación de las curvas de calibración así los intervalos de confianza mostrados en el anexo 4 demuestran la confiabilidad de este método.

### 2.2.3.3. Demanda Bioquímica de Oxígeno.

La biodegradabilidad de los efluentes formados durante el tratamiento ultrasónico se determinó solo en los experimentos con disoluciones de 100 mg/L de levodopa y paracetamol ( $F=574$  kHz,  $P_{cal}=32$ W). Para ello se utilizó un respirómetro Sapromat (esquema en anexo 5) que permite calcular la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) a partir de la medición del oxígeno suministrado durante la reacción de

degradación del sustrato por los microorganismos (Metcalf & Eddy, 1977; Lefebvre, 2008). Para estos ensayos se utilizaron 250 mL de la muestra bajo estudio con un inóculo bacteriano procedente de una planta de tratamiento de residuales farmacéuticos a 20 °C, en erlenmeyers cerrados. La concentración de los lodos activados en el ensayo fue de 3 g/L (sólidos suspendidos volátiles).

#### **2.2.3.4. Pruebas respirométricas.**

Las pruebas respirométricas no son más que ensayos donde se mide la velocidad del consumo de oxígeno (OUR, del inglés Oxygen Uptake Rate) por parte de los microorganismos bajo condiciones experimentales bien definidas. Puesto que el consumo de oxígeno (OC, del inglés Oxygen Consumption) está relacionado tanto con el crecimiento de la biomasa como con la remoción del sustrato, esta técnica puede emplearse para conocer el estado de un lodo activado. Por otro lado, la velocidad máxima de respiración ( $OUR_{max}$ ) es prácticamente independiente de la cantidad de sustrato y, por lo tanto, es un indicativo de la concentración de la biomasa activa (Vanrolleghem, 2002).

El respirómetro usado en este trabajo se muestra en el anexo 6. Es del tipo gas estático y líquido estático, según la clasificación de Vanrolleghem (2002) y Spanjers et al. (1998) y consiste en un reactor de vidrio de 1 L de capacidad provisto de una camiseta conectada a un termostato (POLISTAT), que permite mantener constante la temperatura del sistema (26 °C). El contenido del respirómetro es agitado vigorosamente y un difusor inyecta aire al sistema cuando es necesario. Un electrodo de oxígeno (YSI-51) determina el oxígeno disuelto a cada instante.

Como inóculo se utilizaron lodos activados procedentes de un tanque de aireación de una planta de tratamiento de residuales (Toulouse, Francia, solo aguas residuales domésticas) y se prepararon suspensiones de lodo con una concentración de 3.4 g/L de sólidos suspendidos volátiles. Como sustrato biodegradable se utilizó acetato de sodio y como posibles tóxicos una disolución modelo de paracetamol y levodopa y el efluente resultante de la oxidación bajo ultrasonido. La concentración de los productos dentro del reactor fue medida en términos de DQO.

El ensayo respirométrico consiste en medir las velocidades de respiración de los microorganismos y a partir de éstas el consumo total de oxígeno frente a tres alimentaciones, la primera el sustrato biodegradable ( $OUR_{max1}$ ,  $OC_1$ ), la segunda el supuesto tóxico ( $OC_2$ ) y la tercera el sustrato biodegradable nuevamente ( $OUR_{max3}$ ). A partir de los datos obtenidos se calcula la biodegradación y la inhibición según las ecuaciones 22 y 23 respectivamente (Suárez-Ojeda et al., 2007 y Ricco et al., 2004). Para poder comparar el OC frente al tóxico y al sustrato biodegradable, el pulso de DQO, inyectado al respirómetro, se mantuvo constante en las tres inyecciones. Durante los ensayos se utilizaron pulsos de levodopa de 50, 100 y 200 mg/L y 50, 81 y 200 mg/L de paracetamol. La ecuación

(22) supone que el coeficiente de rendimiento heterótrofo es similar para los efluentes estudiados y el acetato de sodio.

$$\% \text{ Biodegradación} = \left( 1 - \frac{OC_1 - OC_2}{OC_1} \right) \times 100 \quad (22)$$

$$\% \text{ Inhibición} = \left( \frac{OUR \max_1 - OUR \max_3}{OUR \max_1} \right) \times 100 \quad (23)$$

### 2.3. Resultados y su discusión.

#### 2.3.1. Determinación de la potencia calorimétrica.

La tabla 2.4 muestra los valores de la potencia calorimétrica en el reactor ultrasónico ( $P_{cal}$ ) calculada para las diferentes condiciones de trabajo utilizadas. Las mediciones del aumento de la temperatura en el tiempo se realizó por triplicado para cada condición de frecuencia y potencia y los resultados aparecen en el anexo 7.

Tabla 2.4. Potencia calorimétrica en el reactor ultrasónico ( $P_{cal}$ ) para las diferentes condiciones de potencia y frecuencia.  $P_{g/t}$ : potencia enviada al transductor.

Frecuencia (kHz)	$P_{g/t}$ (W)	Pendiente (dT/dt)	$P_{cal}$ (W)	Eficiencia (%)
1134	281	0,021	27	10
860	257	0,026	32	13
574	215	0,026	32	15
574	186	0,017	22	12
574	145	0,014	17	12
574	99,3	0,007	9	9

Si se calcula la eficiencia energética según la ecuación propuesta por Gogate et al. (2001) donde:

$$Eficiencia = \frac{P_{cal}}{P_{g/t}} \quad (24), \text{ la misma no sobrepasa el } 15 \%, \text{ lo que evidencia que en el reactor ultrasónico}$$

usado las pérdidas de energía son importantes. Todos los resultados que se mostrarán en lo adelante harán referencia a la potencia calorimétrica en el reactor ultrasónico ( $P_{cal}$ ).

#### 2.3.2. Influencia de los parámetros de operación en la degradación de levodopa y paracetamol.

##### *Influencia de la concentración inicial del contaminante.*

La figura 2.2 muestra los perfiles de concentración contra el tiempo de la sonólisis de la levodopa y el paracetamol a 574 kHz, 20°C, 32 W y concentraciones de 25, 50, 100 y 150 mg/L. El análisis

estadístico de las réplicas para cada concentración aparece en los anexos 8 y 9. Como puede observarse, el % de degradación de ambos productos se ve afectado por un aumento de la concentración del contaminante. Cuatro horas de sonicación de la disolución de levodopa que contiene 25, 50, 100 y 150 mg/L del producto resulta en un 91, 70, 54 y 46 % de degradación, mientras que para el paracetamol se observa un ligero aumento del % de degradación obteniéndose un 95, 82, 70 y 56 % respectivamente.

Aunque la remoción disminuye con el aumento de la concentración inicial del contaminante, la cantidad absoluta de producto oxidado aumenta con la concentración inicial. De esta manera, la cantidad de levodopa y paracetamol que se degrada cuando se parte de 150 mg/L es 2.8 y 3.8 veces superior a la cantidad degradada cuando la cantidad inicial del fármaco es 25 mg/L. Esta tendencia ha sido también observada por otros autores (Ashokkumar et al., 2003, Manousaki et al., 2004, Vassilakis et al., 2004). Este comportamiento es característico de la química de los radicales  $\bullet\text{OH}$  en la interfase de la burbuja de cavitación (Singla et al., 2009). Como en la interfase la concentración de radicales  $\bullet\text{OH}$  es muy alta, la recombinación de los mismos es el proceso dominante, por lo tanto un incremento en la concentración del sustrato aumenta la fracción de  $\bullet\text{OH}$  que reacciona con el fármaco. De la figura 2.2, igualmente se observa que para ambos productos la velocidad de degradación es mayor al principio de la reacción y con el tiempo disminuye paulatinamente.

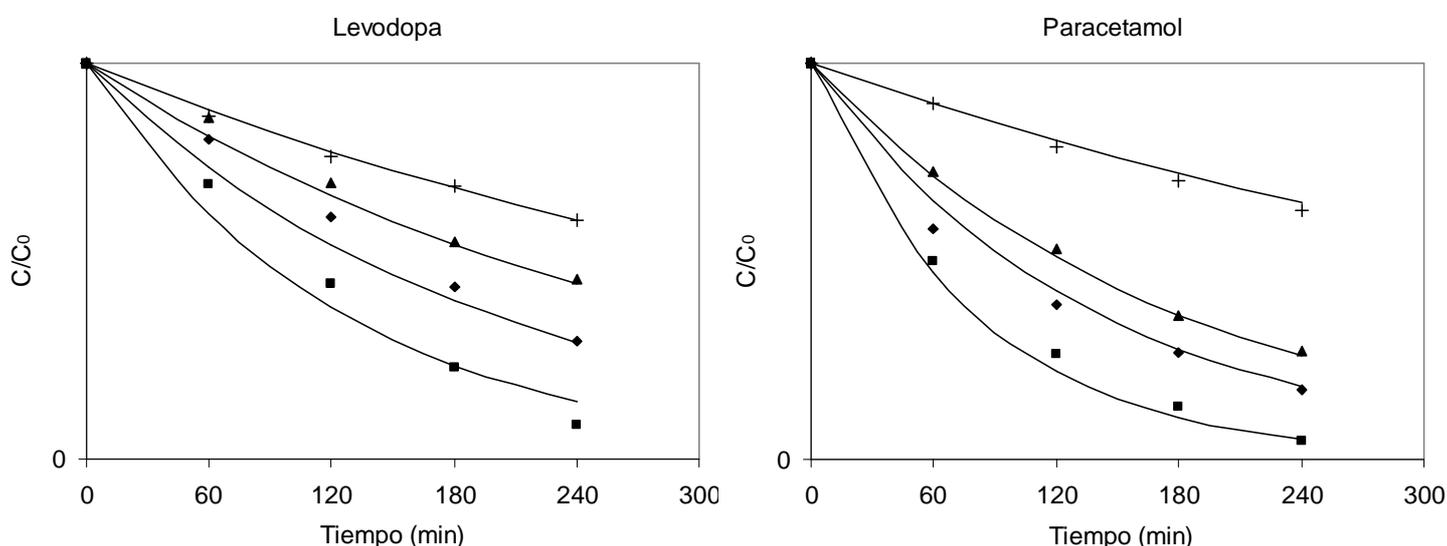


Figura 2.2. Efecto de la concentración inicial en la degradación sonoquímica de la levodopa y el paracetamol. (F: 574 kHz,  $P_{\text{cat}}$ : 32 W, T: 20 °C). ■ 25 mg/L, ◆ 50 mg/L, ▲ 100 mg/L, + 150 mg/L. Las líneas representan los valores calculados a partir del modelo cinético de pseudo primer orden

Los datos de la figura 2.2 se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden según la ecuación 25. La representación gráfica de los valores de concentración calculados a partir de la cinética de pseudo primer orden aparece en la figura 2.2. Los errores de estimación oscilaron entre 1 y 7% para la levodopa y entre 1 y 10% para el paracetamol. Las constantes de velocidad y el valor de  $r^2$  aparecen en la tabla 2.5.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \Leftrightarrow \ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (25)$$

k: constante cinética de pseudo primer orden,  $C_0$  y C son la concentración del compuesto a  $t_0$  y t respectivamente.

La cinética de la degradación de contaminantes orgánicos mediante el uso del ultrasonido genera aún polémica entre los investigadores. Los resultados de esta tesis coinciden con los de la gran mayoría de los trabajos que han reportado que la degradación de los contaminantes orgánicos mediante el ultrasonido obedece una cinética de pseudo primer orden con constantes de velocidad que disminuyen con el aumento de la concentración inicial del contaminante (Tiehm y Neis, 2005; Emery et al., 2005; Inoue et al., 2006; Fu et al., 2007; Suri et al., 2007) pero con velocidades de oxidación que aumentan con  $C_0$ . Sólo unos pocos trabajos muestran una tendencia diferente. Méndez et al. (2008), por ejemplo, encontraron que la degradación del diclofenaco no obedece una cinética de pseudo primer orden y reporta valores de k que aumentan con el aumento de la concentración inicial. Por su parte, Okitsu et al. (2005) plantearon que aunque la mayor parte de los estudios sobre la sonicación de productos orgánicos, ajustan los datos a una cinética de pseudo primer orden, esto es solamente válido cuando el tiempo de sonicación es corto, sin embargo cuando el tiempo de sonicación es suficientemente largo, la cinética cambia y el orden de la reacción puede variar. En esta tesis, un ensayo realizado con ambos productos (resultados en los anexos 10 y 11) demuestra que después de 8 horas de reacción, el ajuste a la cinética de pseudo primer orden no ofrece tan buenos resultados como cuando se tiene en cuenta 4 horas de reacción, obteniéndose errores de estimación que pueden llegar a ser del 44 % para ambos productos. Por otro lado si se aplica el método de las velocidades iniciales (Levenspiel, 1974), cuya figura aparece en el anexo 12, se observa que evidentemente el orden de la reacción no es uno. Este cambio en la cinética de la reacción cuando el tiempo de sonicación es prolongado pudiera explicarse por los cambios de las condiciones de reacción. En la medida que el tiempo de sonicación progresa, existen factores tales como los subproductos formados y la degasificación que pueden afectar de manera negativa la cavitación.

Tabla 2.5. Constantes de velocidad de pseudo primer orden para la degradación de disoluciones de levodopa y paracetamol. Condiciones (F: 574 kHz,  $P_{cal}$ : 32 W, T: 20 °C,  $t=240$  min).

Concentración Inicial (mg/L)	Levodopa		Paracetamol	
	k (1/min)	$r^2$	k (1/min)	$r^2$
25	$8.0 \times 10^{-3}$	0.9824	$1.25 \times 10^{-2}$	0.9891
50	$5.1 \times 10^{-3}$	0.9886	$7.1 \times 10^{-3}$	0.9953
100	$3.4 \times 10^{-3}$	0.9949	$5.4 \times 10^{-3}$	0.9986
150	$2.1 \times 10^{-3}$	0.9974	$3.6 \times 10^{-3}$	0.9979

A partir de los valores de k puede observarse que la velocidad de degradación es siempre superior para el paracetamol que para la levodopa bajo las mismas condiciones de operación. Este resultado es consistente con los hallazgos de otros investigadores que plantean que mientras más hidrofóbico es el compuesto, más eficiente es la degradación sonoquímica (Jiang et al., 2002). Los valores de  $\log P_{OW}$  aparecen en la tabla 2.1 y evidencian la mayor hidrofobicidad del paracetamol con respecto a la levodopa.

Con el objetivo de conocer el grado de oxidación alcanzado durante la sonólisis, se realizó la determinación de la DQO de los efluentes obtenidos después de 8 horas de sonicación a 574 kHz, 20°C, 32 W y todas las concentraciones estudiadas. Los resultados aparecen en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Conversión y remoción de la DQO después de 8 horas de sonicación a 574 kHz, 20°C y 32 W.

Concentración Inicial (mg/L)	Levodopa		Paracetamol	
	Conversión (%)	Remoción DQO (%)	Conversión (%)	Remoción DQO (%)
25	100	31	100	39
50	97	26	98	33
100	80	17	96	27
150	61	13	73	18

Como puede apreciarse, la tasa de mineralización no sobrepasa el 31% para el caso de la levodopa y el 39 % para el paracetamol y el efecto negativo del aumento de la concentración sobre la mineralización es evidente. Los resultados muestran que, incluso cuando la degradación del contaminante es del 100 %, el carbono orgánico permanece en el sistema, presumiblemente, en forma de intermediarios complejos o ácidos de pequeño peso molecular, recalcitrantes. La literatura concerniente a la degradación de compuestos orgánicos por sonólisis presta poca atención al grado de mineralización

alcanzado. La revisión de los pocos datos disponibles evidencia que el comportamiento observado para el paracetamol y la levodopa es similar al de otros productos sometidos a la sonicación. Inoue et al. (2006) obtuvieron 37.3 y 37.6 % de mineralización después de 10 horas de reacción (404 kHz, 41.5 W) para el caso de la Rodamina B y el Naranja II, ambos colorantes. Emery et al. (2005) reportan una mineralización (20 kHz, 250 W) del óxido de trifenilfosfina de 8 % después de 2.5 horas de reacción. Gonze et al. (2003) reportaron un 27 % de mineralización del pentaclorofenato de sodio, utilizando para ello 500 kHz y 100 W.

Las bajas tasas de mineralización alcanzadas demuestran que el paso limitante es la oxidación de los productos intermedios de reacción y sugieren que el tratamiento ultrasónico es conveniente solamente en el caso de la presencia de productos tóxicos, donde se requiere de la eliminación del compuesto tóxico y no de una mineralización total del afluente. La baja eficiencia del proceso ultrasonoro puede estar vinculado con la baja eficiencia energética que posee el reactor usado en este trabajo (ver tabla 2.4). Existen en la actualidad otros reactores ultrasónicos multitransductores que pueden alcanzar hasta un 80 % de eficiencia energética (Gogate et al., 2003).

#### *Influencia de la frecuencia.*

Es bien conocido que la frecuencia ultrasónica utilizada en la degradación de los compuestos orgánicos juega un papel fundamental. Además, existe un óptimo de frecuencia que depende de las propiedades físico-químicas del compuesto bajo estudio.

En estos experimentos las disoluciones de levodopa y paracetamol, con una  $C_0$  de 25 mg/L, se sometieron durante 240 min al tratamiento ultrasónico a frecuencias de 574, 860 y 1134 kHz a 20 °C. Los resultados de estas experiencias se muestran en la figura 2.3. El análisis estadístico de los experimentos con réplicas aparece en el anexo 13.

Como puede apreciarse, el % de degradación a 574 y a 860 kHz es similar para ambos productos y no varía de manera significativa al pasar de una a otra frecuencia. Teniendo en cuenta que ni la levodopa ni el paracetamol son compuestos volátiles que pudieran reaccionar dentro de la burbuja de cavitación, pudiera pensarse que la oxidación de estos productos ocurre mediante la reacción con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Según Petrier y Casadonte (2001), en una investigación realizada a 20, 200, 500 y 800 kHz y 30 W, la tasa de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es similar a 500 y 800 kHz lo que pudiera explicar los similares resultados obtenidos para ambos productos a 574 y 860 kHz.

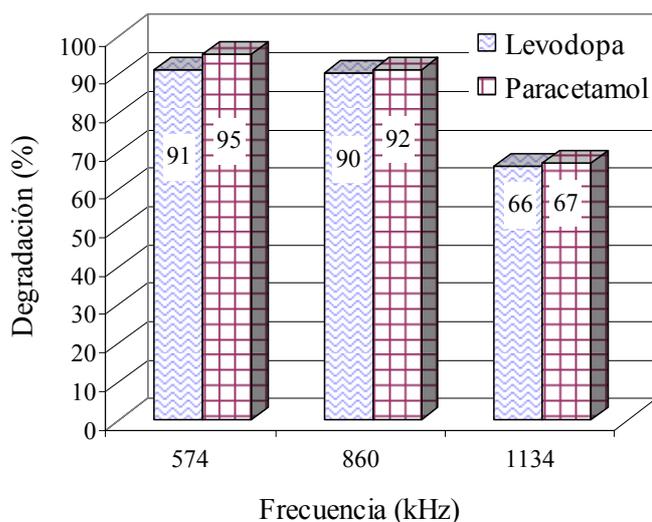


Figura 2.3. Degradación de la levodopa y el paracetamol a diferentes frecuencias ultrasónicas ( $P_{cal}$ : 32 W (574 y 860 kHz) y  $P_{cal}$ : 27 W (1134 kHz),  $C_0$ : 25 mg/L,  $T$ : 20 °C,  $t$ : 240 min)

La literatura es rica en trabajos donde se demuestra la existencia de un óptimo de frecuencia, a partir del cual su efecto en las velocidades de degradación es negativo (Hung y Hoffmann, 1999, Gogate et al., 2003). 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 (Thompson y Doraiswamy, 1999). Aunque los resultados a 574 y 860 kHz son muy similares, es importante tener en cuenta que en el ultrasonido se prefiere el uso de las bajas frecuencias debido a los inconvenientes del uso de las altas frecuencias, descritos en el capítulo 1 de este trabajo.

Por otro lado, la utilización de 1134 kHz ofrece menores conversiones para ambos productos. El efecto de frecuencias en el rango de los MHz, en la degradación de contaminantes orgánicos, ha sido poco estudiada y existen contradicciones entre los investigadores del tema. Lifka et al. (2003) plantean que a frecuencias superiores a 1 MHz la degradación de los compuestos volátiles y no volátiles disminuye y Hao et al. (2003) demuestra la factibilidad de usar frecuencias de 1.7 MHz para la degradación del 4 clorofenol. En esta tesis la comparación de los resultados a 1134 kHz con las otras dos frecuencias utilizadas es una cuestión delicada ya que la potencia calorimétrica dentro del reactor no es la misma (ver tabla 2.4).

Aunque las características del reactor usado en este estudio no permitieron disminuir la frecuencia más allá de 574 kHz está reportado en la literatura que, en el caso de los compuestos orgánicos cuya

oxidación ocurre con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el uso de frecuencias entre 200 y 300 kHz produce mejores resultados debido a la mayor tasa de formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a estas frecuencias (Petrier y Casadonte, 2001).

#### *Influencia de la potencia.*

Para evaluar la influencia de la potencia ultrasónica sobre la degradación de la levodopa y el paracetamol, se trabajó a 574 kHz, a una  $C_0$  de ambos productos de 25 mg/L y con una  $P_{\text{cal}}$  de 9, 17, 22 y 32 W. La figura 2.4 muestra la dependencia de la velocidad inicial de degradación en función de la potencia calorimétrica dentro del reactor para ambos fármacos. El análisis estadístico de los puntos con réplicas aparece en el anexo 13.

Como puede apreciarse, a partir de 9 W las velocidades de degradación de ambos productos aumentan de manera lineal con la potencia real dentro del reactor con coeficientes de correlación de 0.9939 para la levodopa y 0.9967 para el paracetamol. Este resultado era de esperarse por cuanto un aumento en la potencia conlleva a un incremento del número de burbujas generadas y, por ende, a un aumento del pulso de presión acumulativo (número de cavidades por la presión de colapso de una burbuja) (Gogate et al., 2003).

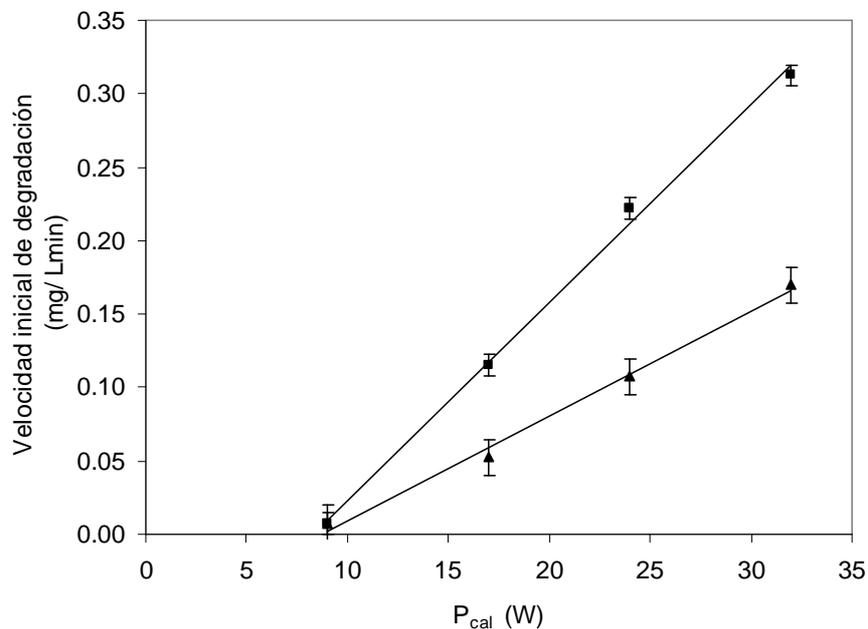


Figura 2.4. Influencia de la potencia ultrasónica ( $P_{\text{cal}}$ ) en la velocidad inicial de degradación de la levodopa ( $\blacktriangle$ ) y el paracetamol ( $\blacksquare$ ). (F: 574 kHz,  $C_0$ : 25 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min).

Es importante recordar que aunque en este trabajo se obtuvo un incremento lineal de las velocidades iniciales con la potencia esto no quiere decir que este incremento puede ser infinito. La literatura demuestra, con ejemplos, que el aumento de los efectos sonoquímicos con la potencia se obtiene solamente hasta un óptimo, a partir del cual el efecto de la potencia sobre las velocidades de degradación es negativo. Este óptimo pudiera explicarse a partir del hecho que un incremento muy grande de la potencia genera un mayor número de burbujas de cavitación que interfieren de manera negativa sobre el patrón acústico, enviando las burbujas de cavitación ya sea hacia las paredes del reactor o de regreso al transductor (Gogate et al., 2003). Un estudio de lo reportado en este sentido demuestra que este óptimo depende de las propiedades físico-químicas del compuesto en estudio. Los efectos de saturación han sido reportados por Ondruschka et al. (2000); Gogate et al. (2001 y 2003); Lifka et al. (2003).

#### *Influencia del pH.*

Es bien conocido que en el caso de las moléculas ionizables, el pH de la solución juega un papel fundamental en la sonodegradación pues las mismas estarán cargadas positiva o negativamente dependiendo del pH. Por otro lado, es importante recordar que cerca de la periferia de la burbuja de cavitación existen cargas negativas y que esta interfase tiene un carácter hidrofóbico (Jiang et al., 2002).

Para conocer la manera en que el pH de la solución puede afectar la degradación de las moléculas de levodopa y paracetamol, se realizaron experimentos a 574 kHz, 32 W,  $C_0 = 100$  mg/L y 6 valores iniciales de pH diferentes, sin que se controlara el valor del mismo durante la reacción. Las figuras 2.5 y 2.6 muestran la velocidad de degradación de ambas moléculas, así como los porcentajes de degradación alcanzados en cada caso. El análisis estadístico aparece en el anexo 13.

Como puede observarse, en el caso del paracetamol la velocidad de degradación y el porcentaje de remoción son máximos cuando el pH inicial es 5. Si se tiene en cuenta que el pKa del paracetamol es de 9.5 entonces podemos decir que a pH mayores que 7.5 esta molécula comienza a cargarse negativamente. El hecho de que la interfase gas/líquido esté cargada negativamente pudiera limitar la difusión de los aniones hacia la región interfacial donde pudiera ocurrir la mayor parte de la degradación de la molécula y por ende la velocidad y el porcentaje de degradación disminuyen a partir de pH mayores que 5.

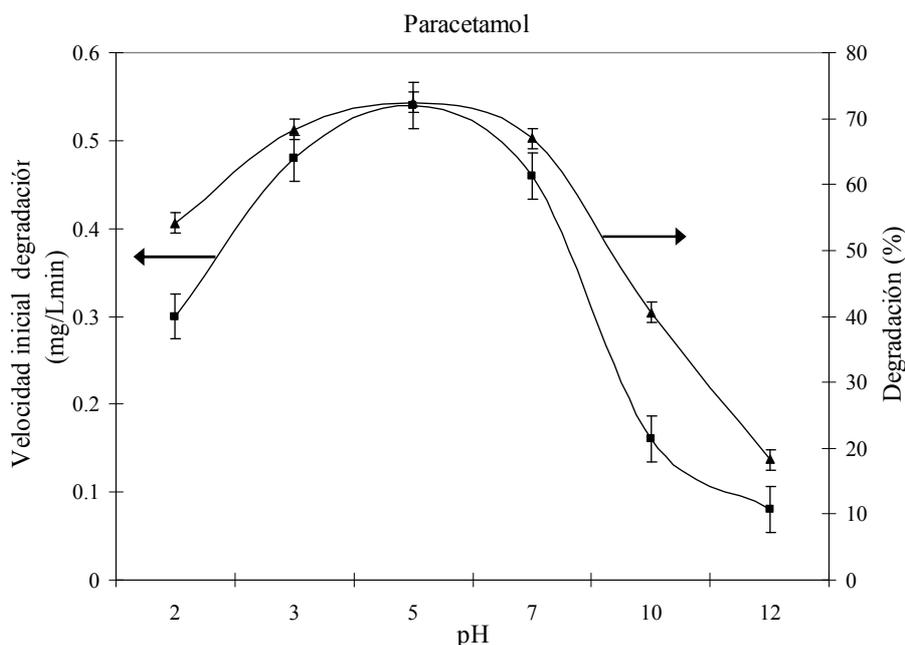


Figura 2.5. Velocidad inicial de degradación y porcentaje de remoción del paracetamol bajo ultrasonido a diferentes pH. (F: 574 kHz,  $C_0$ : 100 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min).

En el caso de la levodopa la velocidad de degradación de esta molécula se ve favorecida por la disminución del pH. Este fenómeno podría explicarse por el grado de hidrofobicidad del compuesto. Varios autores reportan que mientras más hidrofóbico es un compuesto más fácilmente el mismo migrará hacia la interfase de la burbuja de cavitación donde pueden ocurrir tanto las reacciones con los radicales  $\bullet\text{OH}$  como la degradación térmica (Fu et al., 2007). 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  $\bullet\text{OH}$  es superior en la interfase que en la fase líquida. Solo un 10 % de los radicales  $\bullet\text{OH}$  formados en la burbuja pueden difundir hacia el seno del líquido (Goel et al., 2004). En el acápite 2.3.3 se demostrará que la levodopa reacciona fundamentalmente en la interfase gas-líquido. Similares resultados a los encontrados en la degradación de la levodopa a diferentes pH fueron encontrados para la degradación del diclofenaco, el  $17\alpha$ -estradiol, la estrona, la aquilina, el  $17\beta$ -estradiol, el etinil estradiol y el levonorgestrel por Mendez et al. (2008) y Fu et al. (2007).

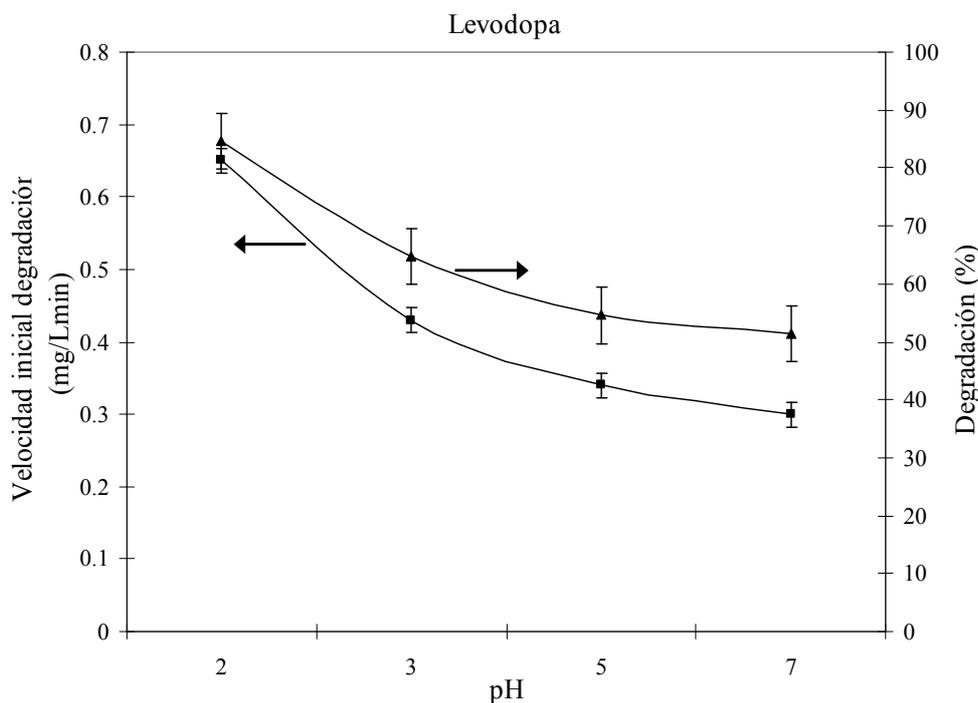


Figura 2.6. Velocidad inicial de degradación y porcentaje de remoción de la levodopa bajo ultrasonido a diferentes pH. (F: 574 kHz,  $C_0$ : 100 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min).

No se muestran los resultados a pH superiores a 7 para la levodopa pues esta molécula se descompone en presencia de la disolución de NaOH sin haberla sometida a ultrasonido, llegando a alcanzarse un 28 % de mineralización.

### 2.3.3. Mecanismo de reacción de la sonólisis de la levodopa y del paracetamol.

Los compuestos orgánicos sometidos a ultrasonido pueden descomponerse mediante la pirólisis dentro de la burbuja de cavitación o en la interfase o mediante la reacción con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la interfase o en el seno del líquido. La existencia de un mecanismo o la combinación de estos depende, entre otros factores, de la naturaleza del compuesto químico, de la frecuencia y de la presencia de gases en el sistema (Vassilakis et al., 2004). Teniendo en cuenta que ninguno de los dos compuestos en estudio es volátil, la descomposición en el interior de la burbuja queda descartada.

Una manera fácil de elucidar el mecanismo y las posibles zonas de reacción de los contaminantes bajo estudio es la adición al medio de n-butanol, un conocido atrapador de radicales  $\text{OH}^\bullet$ . Este compuesto, debido a su volatilidad, tiende a atrapar los radicales formados en el interior de la burbuja de cavitación

o en la interfase. Es de esperarse que si la oxidación de la levodopa y el paracetamol ocurre mediante la reacción con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la adición de n-butanol afectará la degradación de los mismos. Los resultados de este experimento se muestran en la figura 2.7 y el análisis estadístico en el anexo 14.

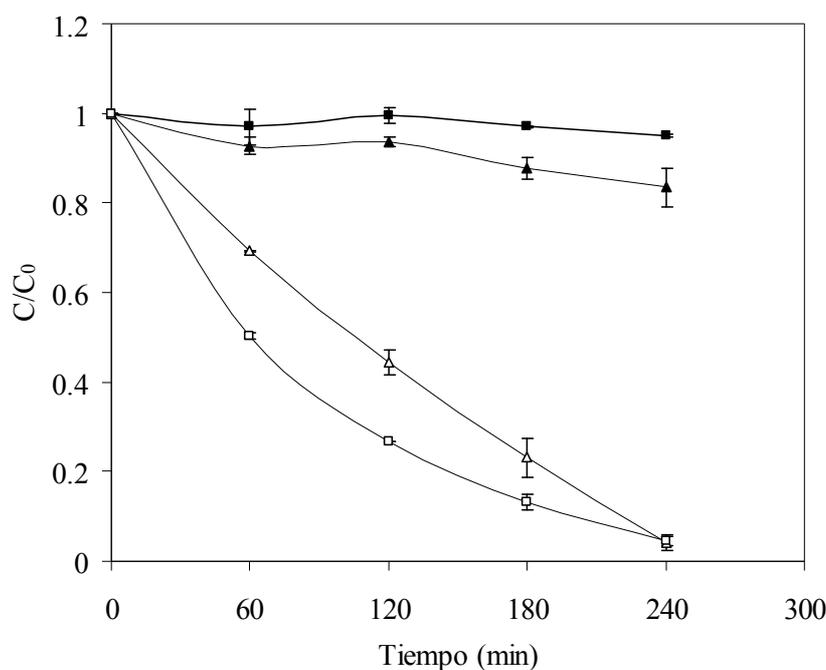


Figura 2.7. Efecto de la adición de n-butanol en la degradación de la levodopa y el paracetamol (F: 574 kHz,  $C_0$ : 25 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min). Levodopa sin n-butanol ( $\nabla$ ), levodopa con n-butanol ( $\blacktriangle$ ), paracetamol sin n-butanol ( $\square$ ), con n-butanol ( $\blacksquare$ )

Como puede observarse, la adición de n-butanol inhibe casi completamente la degradación de ambos compuestos, indicando que la oxidación de estos ocurre en la interfase mediante la reacción con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A pesar de ello se obtiene un 5 % de conversión para el paracetamol y un 17 % para la levodopa. Esto pudiera indicar que la reacción en la fase líquida pudiera también estar ocurriendo. En el caso del paracetamol, teniendo en cuenta que su coeficiente  $K_{OW}$  es superior al de la levodopa, debe esperarse que la degradación en la interfase ocurra en mayor medida que para la levodopa lo que explicaría la mayor influencia del n-butanol en la degradación de este fármaco. Para la levodopa, debido a su mayor hidrofiliidad ( $\log K_{OW} = -2.92$ ), pudiera esperarse que la reacción en la fase líquida se vea más favorecida que en el caso del paracetamol.

Por otro lado, en la opinión de la autora de este trabajo, no puede obviarse la degradación térmica de ambos productos en la interfase, debido a las altas temperaturas alcanzadas durante el colapso de la burbuja de cavitación. Los resultados de un ensayo de degradación térmica de la levodopa y paracetamol a 150 °C, bajo atmósfera de nitrógeno, mostrados en la figura 3.11 del capítulo 3, pudieran corroborar esta hipótesis pues se observa que la levodopa es mucho más sensible a las altas temperaturas que el paracetamol.

#### **2.3.4. Biodegradación e inhibición de los efluentes del proceso de sono-oxidación de la levodopa y del paracetamol.**

Para hacer los ensayos se añadió al respirómetro 50, 100 y 200 mg/L de disoluciones de levodopa y 50, 81 y 200 mg/L de paracetamol y en cada caso se añadió una cantidad de acetato de sodio que corresponde a la misma DQO que la disolución de ensayo. Las velocidades de consumo de oxígeno y el oxígeno consumido se muestran en el anexo 15 y los resultados finales se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Biodegradación e inhibición de las disoluciones de levodopa y paracetamol y del efluente del tratamiento ultrasónico de 100 mg/L de ambos compuestos.

Inyección	Biodegradación (%)	Inhibición (%)
Levodopa (200 mg/L)	13	33
Levodopa (100 mg/L)	13	18
Levodopa (50 mg/L)	23	0
Efluente del proceso de sonólisis de la levodopa	34	0
Paracetamol (200 mg/L)	6	21
Paracetamol (81 mg/L)	6	7
Paracetamol (50 mg/L)	10	0
Efluente del proceso de sonólisis del paracetamol	6	6

Como puede apreciarse, las concentraciones menores de ambos fármacos (50 mg/L) no producen inhibición alguna en la actividad microbiana, sin embargo un aumento en la concentración de los dos fármacos conlleva a una disminución de la tasa de biodegradación y a un aumento de la inhibición,

siendo mayor el efecto inhibitorio frente a la levodopa. La inhibición se observa tanto en la velocidad máxima de consumo de oxígeno como en el oxígeno total consumido donde se observa que para obtener el mismo OC se necesita más tiempo, lo que corrobora el estado de inhibición de los microorganismos.

El estudio de los efluentes generados durante el tratamiento ultrasónico de disoluciones de ambos fármacos a 100 mg/L, muestra que en el caso de la levodopa el efluente del proceso oxidativo posee una mayor tasa de biodegradación y la inhibición disminuye de 18 a 0 %. En el caso del paracetamol ni la tasa de biodegradación ni la inhibición del efluente mejoran con respecto al afluente del proceso oxidativo (tomando como referencia el experimento a 81 mg/L que es el más cercano a 100 mg/L).

Por otro lado los resultados del análisis de DBO de disoluciones de levodopa y paracetamol de 100 mg/L antes y después del tratamiento sonoquímico se muestran en la figura 2.8. Como puede apreciarse, el tratamiento sonoquímico de la disolución de 100 mg/L de paracetamol no mejora la biodegradabilidad de la misma, sin embargo en el caso de la levodopa la degradación de las moléculas formadas es más difícil.

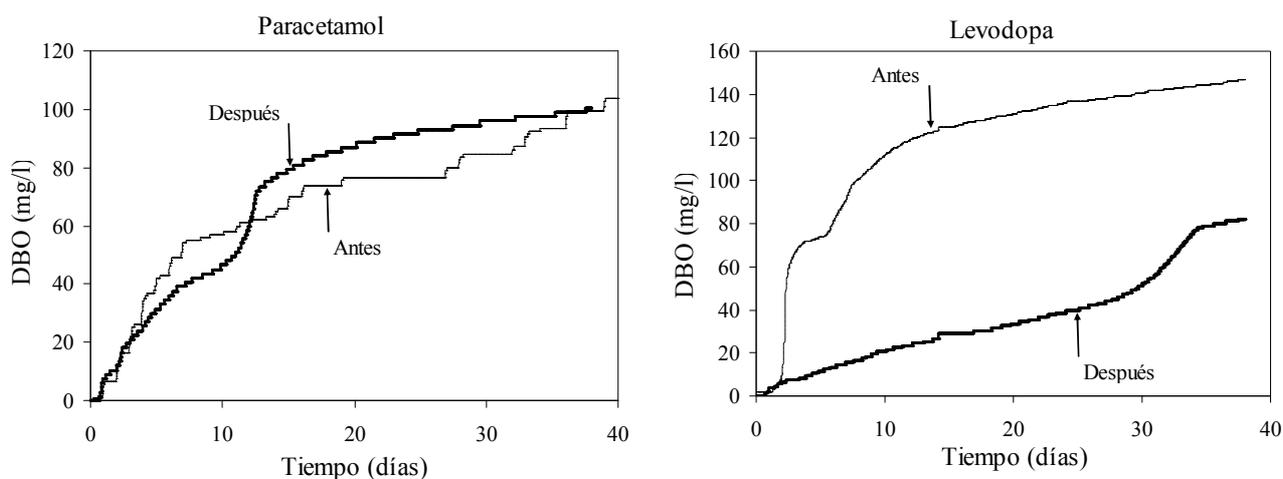


Figura 2.8. DBO de las disoluciones de 100 mg/L de levodopa y paracetamol antes y después del tratamiento ultrasónico (F: 574 kHz,  $P_{cal}$ : 32 W, T: 20 °C, t: 480 min).

Las diferencias entre ambos ensayos, observados para el caso de la levodopa pueden explicarse por la naturaleza diferente de estas pruebas. Los ensayos respirométricos son técnicas que no abarcan más que una generación de bacterias y no es posible identificar los efectos sobre el crecimiento y la división de la célula que serán evidentes solo después que un número de generaciones se han producido (King y Dutka, 1986). En cambio, la DBO es un ensayo que ofrece información a más largo plazo. Por otro

lado, los lodos utilizados en los ensayos respirométricos y en la determinación de la DBO fueron diferentes, siendo los últimos adaptados a productos farmacéuticos.

### 2.3.5. Influencia de la presencia de $H_2O_2$ en el sistema.

Con el objetivo de comprobar si la adición de un agente oxidante como el  $H_2O_2$  puede mejorar la eficiencia de la degradación sonoquímica se realizaron experimentos con disoluciones de 25 mg/L de levodopa y paracetamol a 574 kHz y una  $P_{cal}$  de 32 W, a las cuales se les añadió cantidades de  $H_2O_2$  por encima y por debajo de la cantidad estequiométrica (95 mg/L para la levodopa y 106 mg/L para el paracetamol). En cada caso se determinó la velocidad de reacción (asumiendo una cinética de pseudo primer orden, anexos 16 y 17) y los resultados finales se muestran en la figura 2.9. Se realizaron, además, experimentos en presencia de  $H_2O_2$  sin la aplicación del ultrasonido y ninguna de las dos moléculas fue degradada bajo estas condiciones (anexo 18).

A partir de estos resultados, la adición de  $H_2O_2$  produce un efecto positivo en la velocidad de degradación de ambos fármacos, excepto para el caso de la adición de 1517 mg/L  $H_2O_2$  a la disolución de levodopa donde el efecto es negativo. Existe, para ambos productos, un óptimo de concentración de  $H_2O_2$  donde el aumento de la velocidad de degradación es máximo, este valor es 5 veces la cantidad estequiométrica para el paracetamol y 10 veces la estequiometría para la levodopa. El efecto positivo del  $H_2O_2$  sobre la degradación de diferentes compuestos orgánicos ha sido reportado con anterioridad por otros investigadores (Svitelska et al., 2004; Vassilakis et al., 2004; Emery et al., 2005).

En el caso de las reacciones donde el mecanismo fundamental es el ataque de los radicales  $OH^\bullet$ , debe esperarse que la presencia de  $H_2O_2$  en el sistema contribuya a la degradación de los contaminantes orgánicos por cuanto él se descompone en presencia del ultrasonido para dar lugar a radicales  $OH^\bullet$ , según la ecuación 26 (Adewuyi, 2005).



Sin embargo, Gogate y Pandit (2004 a) plantean que este oxidante puede actuar además en el sentido contrario según lo indica la ecuación 27. Este tipo de comportamiento es de esperar fundamentalmente en las reacciones que tienen lugar en la fase líquida, donde la reacción de los radicales  $OH^\bullet$  con el sustrato es el mecanismo fundamental y no en la interfase, donde la recombinación de estos radicales es el mecanismo predominante.

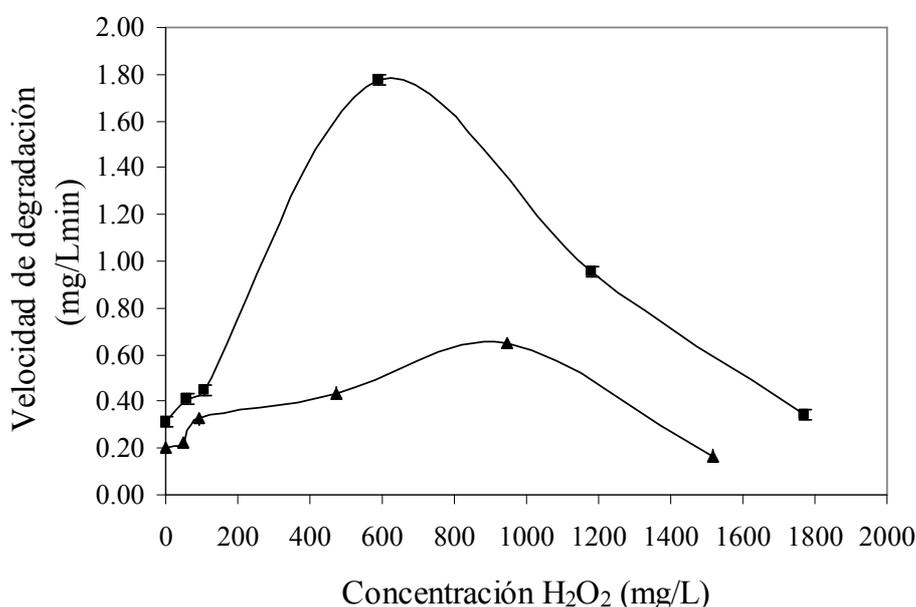


Figura 2.9. Influencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la sonólisis de la levodopa (▲) y el paracetamol (■). (F: 574 kHz, C<sub>0</sub>: 25 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min)

Lo anterior quiere decir que la cantidad óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dependerá de la utilización de los radicales OH<sup>•</sup> por parte de la molécula bajo estudio que, a su vez, depende de la eficiencia de contacto entre el contaminante y los radicales formados durante un período de tiempo dado. Es de esperar, entonces, que este óptimo dependa, entre otros factores, de las propiedades físico-químicas del compuesto tal, y como lo muestran los resultados del presente trabajo. También se pudiera pensar que esta diferencia en el óptimo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se debe a los diferentes perfiles de degradación (interfase vs. seno del líquido) para ambos fármacos (ver sección 2.3.3).

## 2.4 Conclusiones

1. Se estudió, por primera vez, la degradación sonoquímica de disoluciones modelos de levodopa y paracetamol. La degradación de ambos compuestos obedece a una cinética de pseudo primer orden y se demostró que la concentración inicial del contaminante tiene una influencia negativa en el porcentaje de remoción del fármaco y en el grado de mineralización de la muestra. La baja remoción de la DQO demuestra que el paso limitante en el proceso de sonólisis es la oxidación de los intermediarios de reacción y sugieren que el tratamiento ultrasónico es conveniente solamente en el caso de la presencia de productos tóxicos donde se requiere de la eliminación del compuesto

tóxico y no de una mineralización total del afluente. De las frecuencias estudiadas se obtuvo el mejor resultado cuando se utiliza 574 kHz así como las mayores potencias conducen a porcentajes de degradación más importantes. La velocidad de degradación del paracetamol encuentra su máximo cuando se trabaja a pH = 5 y en el caso de la levodopa, menores valores del pH favorecen la oxidación de la misma.

2. El mecanismo fundamental de degradación de ambos compuestos es la reacción con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  en la interfase entre la burbuja de cavitación y la fase líquida lo que queda demostrado por la inhibición de la degradación de ambos compuestos en presencia de n-butanol. No obstante, no puede despreciarse la ocurrencia de la reacción con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  en la fase líquida para ambos productos o la descomposición térmica de la levodopa en la interfase.
3. El tratamiento ultrasónico de una disolución de paracetamol de 100 mg/L de concentración inicial, no mejora la biodegradabilidad de la disolución inicial y en el caso de la levodopa los intermediarios formados son menos biodegradables que la disolución inicial, por lo que el tratamiento ultrasónico no es recomendable si no se combina con otros procesos que logren mejorar la biodegradabilidad.
4. La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede mejorar la eficiencia de degradación de ambos compuestos, encontrándose un óptimo equivalente a 5 veces la estequiometría para el paracetamol y 10 veces la estequiometría para la levodopa.
5. Los resultados obtenidos muestran que la sonólisis de la levodopa y el paracetamol garantiza la degradación de ambos productos. Sin embargo, los largos tiempos de sonicación, la inhibición y la poca biodegradación de los efluentes del proceso no permiten, en las condiciones actuales, recomendar este proceso como una alternativa eficiente en el tratamiento de estos productos.

***3. OXIDACION CATALITICA DE LAS DISOLUCIONES MODELOS DE  
LEVODOPA Y PARACETAMOL.***

### 3.1 Introducción.

Como se expone en el capítulo 1, la oxidación catalítica (CWAO) ha encontrado su aplicación industrial en el tratamiento de residuales de la industria del papel (An et al., 2001; Prasad et al., 1987), de la industria textil (Lei et al., 1998) y de la industria del petróleo (Prasad et al., 2004). La CWAO podría tratar aguas fuertemente contaminadas (DQO=42 800 mg/L) según lo muestran Levec y Pintar (2007), disminuyendo su poder contaminante hasta en un 50 % en 1 hora de tratamiento. A pesar de las bondades de la CWAO, no aparece reportado su uso para el tratamiento de los efluentes de la industria farmacéutica.

Estudios recientes utilizan el AC como catalizador aprovechando las propiedades del mismo y el costo más bajo de estos productos (Fortuny et al., 1998; Stüber et al., 2001; Nunoura et al., 2002; Suárez-Ojeda et al., 2005; Eftaxias et al., 2006; Quesada et al., 2008).

El presente capítulo está dedicado a la oxidación catalítica de disoluciones modelos de levodopa y paracetamol utilizando, como catalizadores, ACs obtenidos a partir de diferentes fuentes, así como al estudio de la factibilidad de un proceso secuencial adsorción-oxidación catalítica (ADOX) para la regeneración in situ del carbón y la descontaminación de soluciones acuosas de paracetamol.

Teniendo en cuenta que los ACs utilizados como catalizadores provienen de distintas materias primas y que el uso de los mismos implica la existencia de un proceso de adsorción, se analiza el papel de las propiedades físico-químicas de los carbones en el proceso adsorptivo de ambas moléculas a temperatura ambiente así como la modelación de las isothermas de adsorción.

Igualmente, se evalúa la eficiencia del proceso de oxidación catalítica de la levodopa y el paracetamol, para los diferentes ACs a diferentes condiciones de operación (temperatura, presión, masa de catalizador, concentración inicial del contaminante) en un reactor discontinuo.

Es bien conocido que la limitación fundamental para el empleo de la CWAO a nivel industrial es la pérdida de la actividad catalítica de los catalizadores cuando éstos se utilizan durante largos periodos de tiempo y en el caso particular de los ACs por su paulatina oxidación (Stüber et al, 2005). En este capítulo se evaluó la reutilización de los ACs y el cambio en sus características antes y después de varios ciclos de oxidación.

Durante la CWAO, la mineralización completa a dióxido de carbono y agua es sumamente difícil, debido a la formación de compuestos oxigenados de bajo peso molecular tales como el ácido acético y propiónico, el metanol, el etanol y el acetaldehído, que son productos altamente refractarios (Levec y Pintar, 2007). Esto significa que la CWAO debe ser acompañada de un proceso biológico posterior que permita la degradación de estos compuestos por los microorganismos por lo que la evaluación de biodegradabilidad de los efluentes obtenidos es de vital importancia. En este trabajo se evalúa la tasa de

biodegradación y la inhibición a los microorganismos de un lodo activado de las soluciones finales procedentes del proceso oxidativo, mediante técnicas respirométricas.

Finalmente en los estudios de factibilidad del proceso ADOX en un lecho fijo, se comparan las curvas de ruptura de los ACs después de varios ciclos de oxidación así como el cambio en las características de los mismos.

### **3.2 Materiales y métodos.**

#### **3.2.1. Carbones, gases, disolventes y reactivos.**

Se utilizaron tres carbones activados provenientes de diferentes materias primas:

L27: Obtenido a partir de madera y suministrado por PICA, Veolia, Francia.

S23: Obtenido a partir de cáscara de coco y suministrado por PICA, Veolia, Francia.

C1: Obtenido a partir de casuarina y suministrado por CIPIMM, Cuba.

Los reactivos utilizados en la caracterización química de los ACs fueron:

Hidróxido de sodio (NaOH) al 99 % suministrado por Sigma-Aldrich.

Disolución estándar para valoración de Ácido clorhídrico (HCl), suministrada por PROLABO.

Carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) al 99.5 % suministrado por Sigma-Aldrich.

Bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) al 99.7 % suministrado por Sigma-Aldrich.

Los gases utilizados en la oxidación catalítica fueron:

En el proceso de CWAO aire enriquecido (80/20).

En el proceso ADOX aire enriquecido (50/50).

Nitrógeno para ambos procesos

Todos los gases provenientes de Linde Gas.

Las características de la levodopa, el paracetamol, el acetonitrilo y el ácido ortofosfórico se describieron en el capítulo 2.

#### **3.2.2 Métodos analíticos para la caracterización de los carbones activados.**

La caracterización de los ACs es de vital importancia para poder conocer su aplicabilidad para determinadas funciones. La estructura, morfología y la química de la superficie de los ACs L27, S23 y C1 vírgenes se determinaron según las técnicas descritas desde 3.2.2.1 hasta 3.2.2.7 (figura 3.1).

Los ACs envejecidos después de su utilización fueron caracterizados solamente según 3.2.2.4 y 3.2.2.5 para evaluar los cambios en sus propiedades morfológicas.

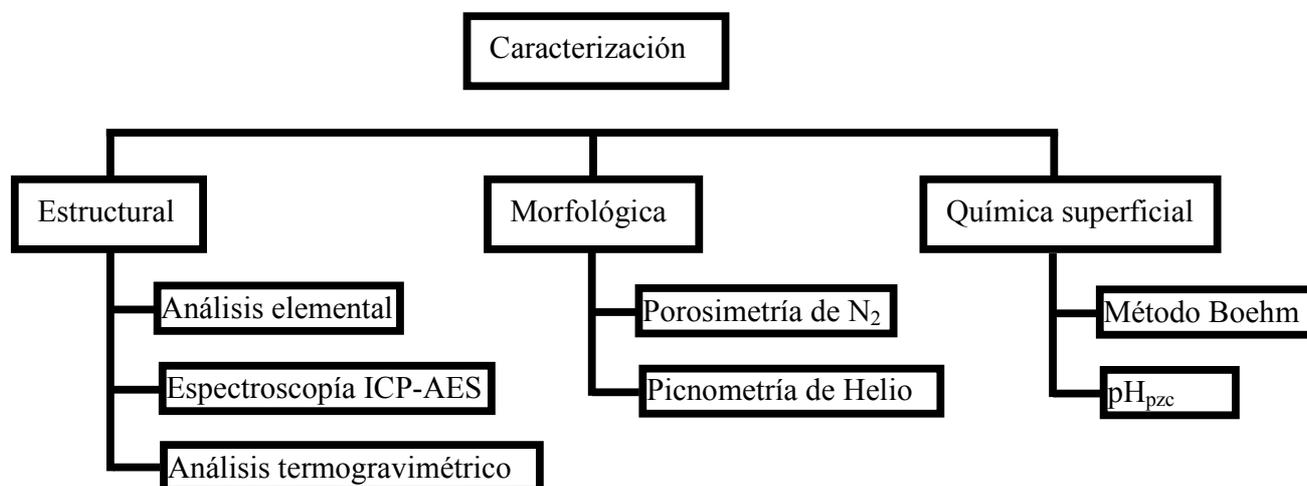


Figura 3.1. Esquema de la caracterización de los ACs.

### 3.2.2.1. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (C, H, N, S, O). La técnica se basa en la completa e instantánea degradación de la muestra mediante una combustión o pirólisis a altas temperaturas.

Para el análisis de C, H, N, S la combustión se realizó a una temperatura de 1800 °C. Los diferentes productos de combustión, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> fueron determinados por cromatografía gaseosa con catarómetro.

Para el análisis de O, la pirólisis se realizó a una temperatura de 1070 °C y los gases N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO fueron determinados por cromatografía gaseosa con catarómetro.

El equipo empleado fue un analizador elemental THERMO FINNIGAN Flash EA111.

### 3.2.2.2. Espectroscopía ICP-AES.

La espectroscopía ICP-AES (del inglés, inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry) permite la cuantificación simultánea de varios elementos en una muestra y, conjuntamente con el método descrito en 3.2.2.1, brinda una información detallada de los elementos que componen el AC. En esta tesis este ensayo permitió determinar las cantidades de Zn, Ni, Co, Mn, Fe y Cu en los tres ACs estudiados.

La determinación de los elementos Zn, Ni, Co, Mn, Fe y Cu en la estructura de una AC es de vital importancia por cuanto ellos pueden catalizar la reacción de oxidación. La función de algunos metales

como catalizador es bien conocida. Algunos estudios como el de Baricot, (2008) intentan dilucidar la importancia de estos elementos, presentes de manera natural en los ACs, en su actividad catalítica de un AC. Otros reportan la impregnación de los ACs con metales para mejorar su actividad catalítica (Zazo et al. 2006).

Para la realización del ensayo las muestras fueron lixiviadas en medio ácido (0.3 g de AC en 10 mL HCl:HNO<sub>3</sub>, 3:1) durante 4 a 5 días, con agitación y a temperatura ambiente. Luego mineralizadas durante 2 horas a 95°C. Después de filtradas las muestras, el lixiviado fue analizado en un espectrofotómetro Jobin Yvon – ULTIMA 2R. Cada muestra se analizó por triplicado.

Es importante señalar que mediante este método fue imposible disolver todo el material carbonáceo por lo que probablemente los resultados subestiman las cantidades totales de Zn, Ni, Co, Mn, Fe y Cu. Pero desde el punto de vista de estos elementos como catalizador es posible que el análisis brinde las cantidades de metales accesibles al líquido reaccionante.

### **3.2.2.3. Picnometría de Helio.**

Teniendo en cuenta que el Helio es un gas que llega a los poros más pequeños de un sólido poroso, debido a su pequeño diámetro molecular, la determinación de la densidad absoluta de los ACs se realizó mediante picnometría de helio en un picnómetro ACCUPYC 1330TC. Cada muestra se analizó por triplicado.

### **3.2.2.4 Análisis termogravimétrico.**

Según el trabajo de Figueiredo et al. (1999), los grupos de la superficie del carbón van a descomponerse a diferentes temperaturas para dar lugar a dióxido de carbono o monóxido de carbono. Por lo tanto el seguimiento de la disminución de la masa de los carbones en función de la temperatura podría dar una idea de las proporciones de estos grupos funcionales en el AC. Por otro lado, el uso del análisis termogravimétrico podría también, en el caso de los carbones reutilizados, evidenciar la presencia de productos adsorbidos irreversiblemente, si se les compara con los carbones vírgenes.

En este trabajo el análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza SDT Q600 (TA Instruments), bajo atmósfera de nitrógeno. La programación de temperatura del horno fue desde 0 hasta 700°C a una velocidad de 10°C/min.

### **3.2.2.5 La porosimetría de nitrógeno.**

La porosimetría de nitrógeno (Gregg y Sing, 1982; Sing et al., 1985) es uno de los métodos más utilizados actualmente para determinar la superficie específica, el tamaño de los poros y su distribución y la porosidad de los materiales porosos.

Antes de comenzar la determinación de las isothermas de adsorción, la muestra del adsorbente (AC) es desgasificada bajo vacío y a una temperatura apropiada y es entonces que se determina la masa del adsorbente para el cálculo de la superficie específica. Las isothermas de adsorción se determinan por la introducción secuencial de presiones conocidas del gas (nitrógeno) en la celda que contiene el carbón y por la medida de la cantidad del gas adsorbido en función de la presión en el sistema.

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno se determinaron con un porosímetro ASAP 2010 M (Micromeritics), a 77 K. La superficie específica de los carbones se calculó por el método de BET en el rango de  $P/P_0$  entre 0.05 y 0.3 donde  $P_0$  es la presión de vapor del nitrógeno a 77 K (Brunauer, 1938). Para el cálculo del volumen poroso total se determinó la cantidad de nitrógeno adsorbida hasta  $P/P_0 = 0.98$ . Para calcular el volumen mesoporoso se empleó el modelo de BJH (Barrett, 1951), el más usado para este fin actualmente (Guan-Sajonz et al., 1997). El volumen de microporos se calculó a partir del modelo de Horvath-Kawazoe.

### **3.2.2.6 Determinación de los grupos químicos de la superficie.**

Los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado pueden poseer propiedades básicas o ácidas que cambian dependiendo del pH de la disolución. La presencia de determinados grupos funcionales a un pH dado determina las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente por lo que resulta de vital importancia la caracterización de la química superficial del AC.

Para determinar los grupos funcionales presentes en la superficie del AC se utilizó el método de Boehm (Boehm, 1994). Este método se basa en la cuantificación de los grupos ácidos usando como base tituladora NaOH, 0.1N (para los grupos fenólicos, carboxilos y lactonas), y HCl, 0.1 N para los grupos básicos.

Para la cuantificación de los grupos funcionales se pone en contacto 0.7 g de AC con 35 mL de la disolución correspondiente, bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla permanece en constante agitación durante 72 horas a temperatura ambiente, tiempo después del cual son filtradas y valoradas con HCl o NaOH según corresponda. El equipo utilizado fue un valorador automático Mettler Toledo DL50 con electrodo para soluciones acuosas. Para cada grupo funcional se prepararon tres muestras y cada muestra fue valorada por triplicado. El anexo 19 muestra las curvas de valoración de las diferentes disoluciones utilizadas para determinar cada grupo funcional.

### **3.2.2.7 Determinación del pH en el punto de cero carga.**

El pH en el punto de cero carga ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) es un importante parámetro de superficie que caracteriza el comportamiento ácido-base de un sólido. El  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  se define como el valor de pH para el cual la carga en la superficie del sólido es cero, esto significa el pH para el cual la cargas positivas en la superficie se igualan a las cargas negativas superficiales (Vakros et al., 2002).

Para la determinación del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  se siguió el procedimiento descrito por Franz et al. (2000) donde 0.1 g de carbón activado se pone en contacto con 20 mL de una disolución de NaCl (0.1 mol/L), a la cual se le ajusta el pH inicial añadiendo HCl o NaOH y se desgasifica con nitrógeno. Las disoluciones se dejan en contacto con el AC durante 24 horas en una zaranda. Trascurrido este tiempo se mide el pH final de la solución. El  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  es aquel donde no hay cambios entre el pH inicial y el final.

### **3.2.3 Ensayos de adsorción de la levodopa y el paracetamol en los carbones activados.**

Para evaluar la capacidad de adsorción de cada uno de los ACs, los mismos fueron molidos y tamizados, seleccionando para el ensayo diámetros de partícula entre 0.2-0.4 mm. Los estudios de adsorción se realizaron poniendo en contacto 100 mL de las disoluciones acuosas de ambos fármacos con 0.1 g del AC L27, 0.05 g del S23 y 0.05 g del C1. La concentración inicial de las disoluciones osciló entre 0.031-1.3 g/L para el caso de la levodopa y 0.041-1.3 g/L para el paracetamol. Las disoluciones se mantuvieron en contacto con los ACs durante 24 horas para asegurar el equilibrio (ensayos preliminares demostraron que el equilibrio de adsorción se alcanza en las primeras 12 horas) en un baño termostatado a 25°C. Las fases se separaron por filtración y el filtrado se utilizó para determinar la concentración final de ambos fármacos en la fase líquida; la concentración de la levodopa y el paracetamol en la fase sólida se determinó a partir de las concentraciones iniciales y finales en cada punto de la isoterma. Cada experimento se realizó por triplicado bajo idénticas condiciones.

### **3.2.4. Ensayos de oxidación catalítica de la levodopa y el paracetamol en un reactor agitado.**

La oxidación catalítica de la levodopa y el paracetamol fue estudiada en un reactor discontinuo, de 300 mL de capacidad (Parr Instruments) y descrito en detalles por Suwanprasop (2005). Un esquema del mismo se muestra en la figura 3.2. El reactor es de Hastelloy C276 por lo que resiste las condiciones corrosivas existentes durante la oxidación húmeda catalítica. La agitación se realiza con el uso de una turbina autoaspirante, el árbol de agitación es hueco para permitir el paso del gas que se mezcla con el líquido mediante orificios dispuestos en la turbina. El AC está emplazado en una cesta. La temperatura del líquido se mantiene constante ( $\pm 1\text{K}$ ) mediante un regulador PID que controla la potencia de calentamiento de la manta y la abertura de la electroválvula que regula la entrada de agua fría al

serpentín. La presión de gas de entrada se mantuvo constante mediante el uso de una válvula de ajuste con un manómetro acoplado, a la salida del gas un flujómetro másico controla el flujo y un condensador la vaporización del disolvente.

En cada experimento, las soluciones modelos de ambos fármacos y los ACs (L27, S23 y C1) se ponen en contacto en el reactor. Antes de cada reacción de oxidación se realiza una fase de adsorción hasta alcanzar el equilibrio a la temperatura de reacción y bajo atmósfera inerte (12 bar de presión de nitrógeno). Una vez alcanzado el equilibrio, el nitrógeno es reemplazado por aire bajo las condiciones mostradas en la tabla 3.1, momento en el cual comienza la etapa de oxidación. Los ensayos se realizaron de manera discontinua para la fase líquida y en continuo para la fase gaseosa (aire). La reacción de oxidación tuvo una duración de 2 horas. Según el trabajo de Stuber et al. (2001) a partir de una velocidad de agitación de 500 rpm no existe limitación de la transferencia de masa externa (fundamentalmente gas-líquido) en nuestras condiciones. En este trabajo la velocidad de agitación fue de 800 rpm para evitar la atrición del catalizador. El flujo de aire usado (tabla 3.1) permite garantizar una presión parcial de oxígeno constante a pesar del oxígeno consumido durante la reacción (un cálculo de la velocidad inicial de reacción da un consumo de oxígeno de 0.09 NL/h a  $T=150^{\circ}\text{C}$  y  $p_{\text{O}_2}=3.2$  bar). Se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo y las mismas se analizaron inmediatamente por HPLC.

Tabla 3.1. Condiciones de operación para la oxidación húmeda catalítica de las disoluciones modelos de levodopa y paracetamol en el reactor agitado.

Parámetros	Experiencias		
	1	2	3
Concentración inicial del contaminante (mg/L)	1000	500	1000
Volumen de reacción (mL)	200	200	200
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	150	150	120
Masa de catalizador (g)	1	1	0.5
Diámetro de partículas ( $\mu\text{m}$ )	800-1000	800-1000	800-1000
Flujo de aire (NL/h)	60	60	60
Presión Total (bar)	20	20	10
Presión parcial de oxígeno (bar)	3.2	3.2	1.68

Además de los ensayos preliminares donde se utilizó AC fresco en cada uno, se realizaron experiencias para determinar la eficiencia de los ACs después de 5 ciclos de oxidación bajo las condiciones del experimento 1 (tabla 3.1). Igualmente se realizaron experimentos en utilizando otras condiciones de operación (experimentos 2 y 3).

Teniendo en cuenta lo costoso de los ensayos catalíticos, la mayoría de los experimentos se realizaron sin réplicas, realizando sólo tres réplicas de las experiencias con los ACs L27 y C1 vírgenes con el fin de evaluar la reproducibilidad de los resultados.

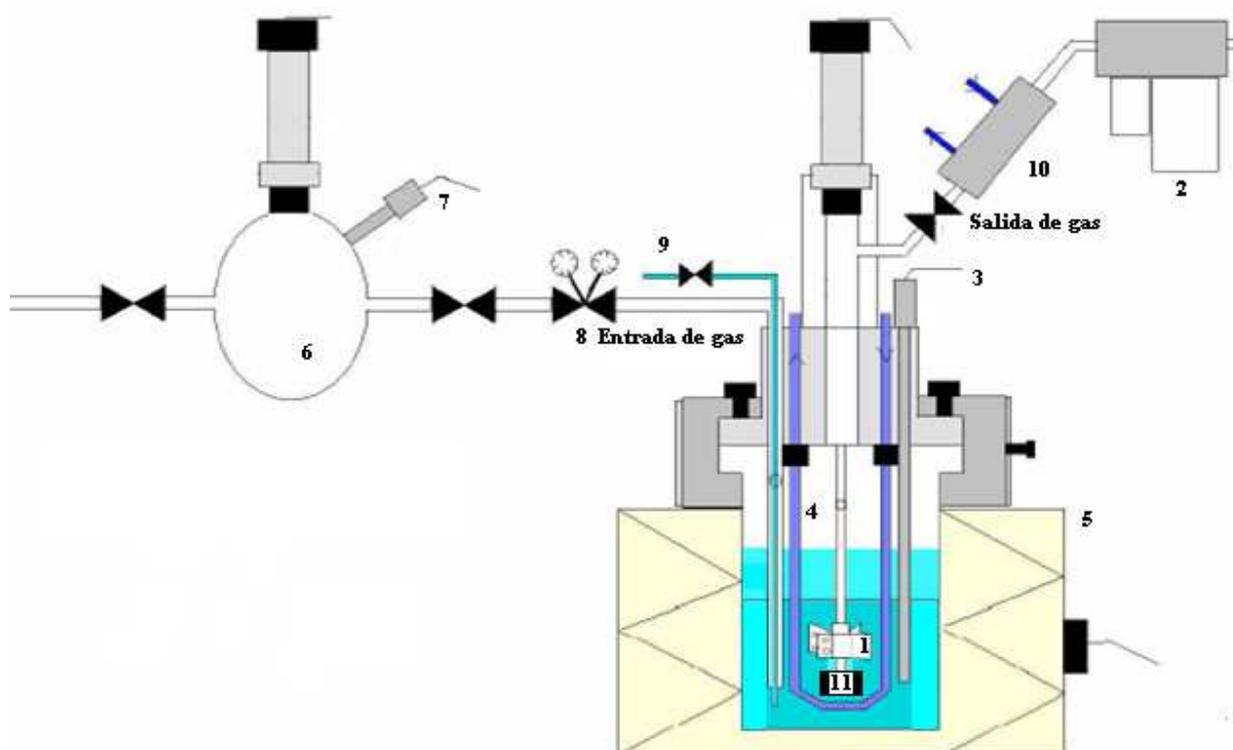


Figura 3.2. Esquema del reactor agitado de alta presión. 1- turbina Rushton, 2- flujómetro de gas, 3- termopar, 4- serpentín de enfriamiento, 5- manta de calentamiento, 6- reserva de gas, 7- termopar, 8- válvula de regulación de la presión, 9- toma de muestra, 10- condensador, 11-catalizador.

### 3.2.5. Ensayo de factibilidad del proceso secuencial adsorción-oxidación catalítica en carbón activado del paracetamol.

Con el objetivo de aplicar un proceso de regeneración in-situ del AC (saturado) por oxidación catalítica e identificar la conveniencia de los diferentes carbones como adsorbentes y catalizadores, se aplicó el proceso ADOX, desarrollado por el LGC de Toulouse (Delmas et al., 2002, Polaert et al., 2002), para la

oxidación de una solución modelo de paracetamol en un reactor de lecho fijo cuyo esquema aparece en la figura 3.3.

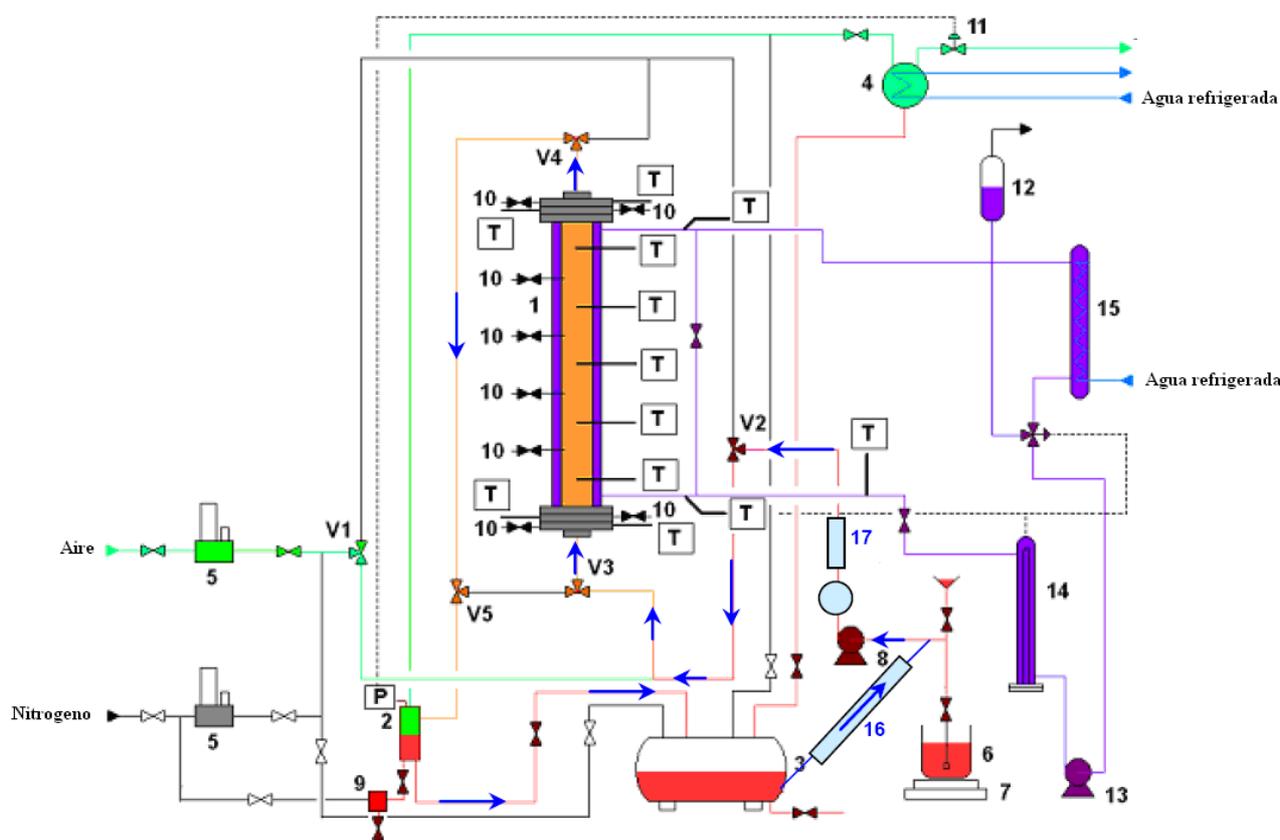


Figura 3.3. Esquema del reactor catalítico de lecho fijo. 1- reactor con camisa, 2- separador gas-líquido, 3- recipiente de almacenamiento de los productos, 4- condensador, 5- controladores del flujo másico de gas, 6- recipiente de almacenamiento de la solución a tratar, 7- balanza, 8-bomba de alimentación, 9 y 10- válvulas de muestreo, 11-válvula neumática de regulación de presión, 12-tanque de expansión, 13-bomba de aceite, 14-resistencia de calentamiento, 15-intercambiador de calor, 16-intercambiador de calor, 17- flujómetro, V1-V5-sistema de válvulas de tres vías controladoras del sentido del flujo, P-captor de presión, T-sondas de temperatura.

El proceso ADOX consta de dos etapas, la primera es la adsorción en continuo a temperatura ambiente, una vez alcanzado el valor límite de concentración permisible se suspende la alimentación de la solución a tratar y comienza la etapa de oxidación húmeda catalítica que se realiza bajo temperatura y presión y que sirve para que ocurra la regeneración del AC para una nueva etapa de adsorción a la vez que degrada los contaminantes adsorbidos. En esta etapa no hay ni alimentación al reactor ni extracción de líquido del mismo sino que el líquido se hace circular en lazo cerrado. El reactor utilizado es de

acero inoxidable de 1.2 m de alto y un diámetro interior de 0.025 m, consta de una camiseta para la circulación del aceite térmico. El mismo posee 9 sondas de temperatura (Pt 100) y 8 válvulas de muestreo. Las presiones y temperaturas se muestran y registran en una computadora con la ayuda del software DASylab 7.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales de la etapa de oxidación del proceso ADOX del paracetamol en el lecho fijo.

Parámetros	L27	S23
Concentración inicial (mg/L)	1000	2000
Volumen disolución (L)	2	2
Flujo de líquido $Q_L$ (L/h)	2	2
Temperatura (°C)	150	150
Presión total (bar)	11	11
Presión parcial de oxígeno (bar)	3.2	3.2
Diámetro de partículas (mm)	1.25-1.4	1.25-1.4
Masa de catalizador (g)	168	340
Gas oxidante	Aire enriquecido (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ):50/50	Aire enriquecido (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ):50/50
Flujo de gas $Q_G$ (NL/h)	100	100

El estudio del proceso ADOX se realizó con los ACs L27 y S23. La etapa de adsorción se realizó a un flujo de líquido de 6.5 L/h y una concentración de la disolución de paracetamol de 1 g/L para el AC L27 y 2 g/L para el AC S23. La etapa de oxidación se realizó usando flujos paralelos del gas y el líquido en sentido ascendente usando las condiciones descritas en la tabla 3.2. Se realizaron tres ciclos ADOX con cada uno de los carbones para verificar la eficiencia y la conveniencia de los mismos.

### 3.2.6. Demanda Química de Oxígeno y ensayos respirométricos.

Los experimentos de oxidación catalítica en batch y en el lecho fijo fueron seguidos además del HPLC, por la DQO, determinada según lo descrito en el acápite 2.2.3.2.

La tasa de biodegradación y la inhibición de la disolución inicial de paracetamol y del efluente obtenido después de la oxidación catalítica en batch con el AC L27 fue determinada mediante pruebas respirométricas, según se describe en el acápite 2.2.3.4. La concentración de DQO dentro del

respirómetro, tanto para la disolución de paracetamol como para el efluente del proceso, fue de 98 mg/L.

### **3.3 Resultados y su discusión.**

#### **3.3.1 Caracterización estructural, morfológica y composición química de los carbones activados.**

Puesto que las propiedades estructurales y la química superficial de los ACs están íntimamente ligadas, se discuten de conjunto. En la tabla 3.3 y la figura 3.5 aparecen los resultados del análisis elemental, la espectroscopía ICP-AES, el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , el método de Boehm y la termogravimetría para los tres ACs.

Los resultados de la espectroscopía ICP-AES muestran que los tres ACs poseen un bajo contenido de metales, el AC C1 sobresale por su mayor contenido de Fe. El análisis elemental evidencia que la suma de C, H, N y O representa aproximadamente entre el 93-95 % de la masa total de los carbones. El contenido de oxígeno aumenta en el orden  $\text{L27} > \text{C1} > \text{S23}$  y es superior 8 y 6 veces en L27 que en S23 y C1 respectivamente. Es bien conocido que el contenido de oxígeno define las propiedades ácidas o básicas de un AC, mientras un mayor contenido de oxígeno le confiere propiedades ácidas, una deficiencia en este elemento le concede propiedades básicas (Ann, 2001; Barton et al., 1997). La cuantificación de los grupos ácidos en la superficie de los ACs mediante el método de Boehm confirma esta relación con una concentración de grupos ácidos que disminuye en el orden  $\text{L27} > \text{S23} > \text{C1}$ .

Aunque Carrott et al. (1995) muestran que las concentraciones de grupos ácidos y básicos en un AC no justifican ellas solas el valor del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  sino que también la fuerza de estos grupos ( $\text{pK}_a$  y  $\text{pK}_b$ ) es muy importante, en este estudio se observa una correspondencia entre el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  y las concentraciones de grupos ácidos y básicos determinadas en cada caso. El AC L27 posee un carácter ácido con un  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de 6.2 mientras S23 y C1 poseen ambos un carácter básico que es más marcado en el caso de C1 con un  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de 11.

El carácter básico de los ACs puede estar determinado por la presencia en la superficie de estructuras básicas del tipo cromeno y pirona (Ann, 2001; Boehm y Voll, 1970; Garten y Weiss, 1957) pero existe un consenso general que relaciona las propiedades básicas de un AC con los electrones deslocalizados de las capas de grafeno (Ann, 2001; Barton et al., 1997; Leon et al., 1992). Existen algunos grupos oxigenados en la superficie del carbón que atraen estos electrones y, por lo tanto, disminuyen su carácter básico. El contenido de oxígeno para C1 es superior al de S23, sin embargo la cuantificación de los grupos básicos y ácidos mediante Boehm muestra que el AC C1 posee una concentración de grupos básicos dos veces superior y una concentración de grupos ácidos 2 veces menor que el S23, por lo que pudiera decirse que el contenido de oxígeno en el caso de C1 es fundamentalmente por la

presencia de grupos básicos.

Tabla 3.3. Caracterización estructural y de la química de la superficie de los carbones activados L27, S23 y C1.  $C_{\text{ácidos}}$  y  $C_{\text{básicos}}$ : concentración de grupos ácidos y básicos en la superficie del carbón.

Carbón activado	L27	S23	C1
C (% peso)	71.10	92.28	86.48
H (% peso)	2.53	0.59	0.78
N (% peso)	0.34	0.30	0.30
O (% peso)	19.30	2.34	3.38
Total (% peso)	93.27	95.51	90.94
Cenizas (% peso)	8.3 <sup>**</sup>	3.2 <sup>**</sup>	> 9 <sup>*</sup>
Zn (% peso)	0.003	0.001	0.001
Ni (% peso)	0.002	0.000	0.001
Co (% peso)	0.000	0.000	0.000
Mn (% peso)	0.006	0.001	0.005
Fe (% peso)	0.008	0.012	0.064
Cu (% peso)	0.011	0.007	0.005
$C_{\text{ácidos}}$ (mmol/g)	1.85	0.3	0.125
$C_{\text{básicos}}$ (mmol/g)	0.59	0.98	2.125
Conc total de grupos químicos en la superficie (mmol/g)	2.44	1.28	2.25
$pH_{pzc}$	6.2	9.7	11

\* este valor no fue determinado experimentalmente pero debería ser mayor que 9 % teniendo en cuenta la diferencia entre el 100 % y el total de la suma de los elementos C, H, N y O (%). \*\* estos valores fueron ofrecidos por el suministrador.

La presencia de estructuras del tipo piridina pudiera también explicar el carácter básico de un AC, pero en este caso el contenido de nitrógeno de los tres ACs es muy similar por lo que no se puede explicar su basicidad por la existencia de este tipo de grupos funcionales.

Según el trabajo de Figueiredo et al. (1999), los grupos de la superficie del carbón van a descomponerse a diferentes temperaturas para dar lugar a dióxido de carbono o monóxido de carbono (figura 3.4).

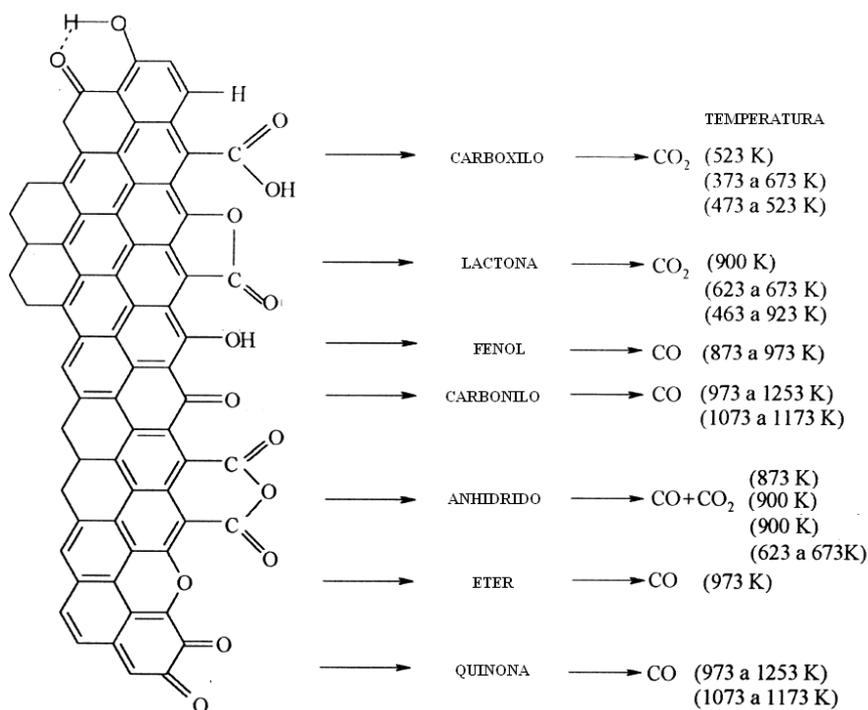


Figura 3.4. Temperaturas de descomposición de los grupos superficiales presentes en los ACs. De Figueiredo et al., 1999

Los termogramas obtenidos (figura 3.5) para los tres ACs muestran que a partir de 200°C hay una pérdida de la masa de 25 % para el AC L27, de 18 % para C1 y de 13 % para S23. Estos resultados coinciden con los obtenidos según Boehm, con un aumento de la pérdida de peso para los ACs con mayor número de grupos en su superficie.

La figura 3.6 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. Como puede apreciarse, las isotermas de los ACs S23 y C1 son del tipo I o Langmuir según la clasificación BDDT (Brunauer et al., 1940). Estas isotermas se caracterizan por una extensa meseta en las medianas y altas presiones, característica de sólidos microporosos, donde el proceso de adsorción tiene lugar fundamentalmente a bajas presiones relativas con escasa histéresis en la etapa de desorción. Según Torné (2006) y Tseng et al., (2003) los carbones activados se ajustan mayoritariamente a este tipo de isoterma. Sin embargo, el AC L27 presenta una isoterma del tipo IV con un lazo de histéresis que indica que los procesos de condensación y evaporación capilar transcurren por caminos diferentes, este tipo de isoterma corresponde a la adsorción en mono-multicapas. Este resultado podría explicarse a partir del hecho del mayor volumen mesoporoso del AC L27 (tabla 3.4) por lo que la adsorción en multicapas es más probable que en los otros dos ACs.

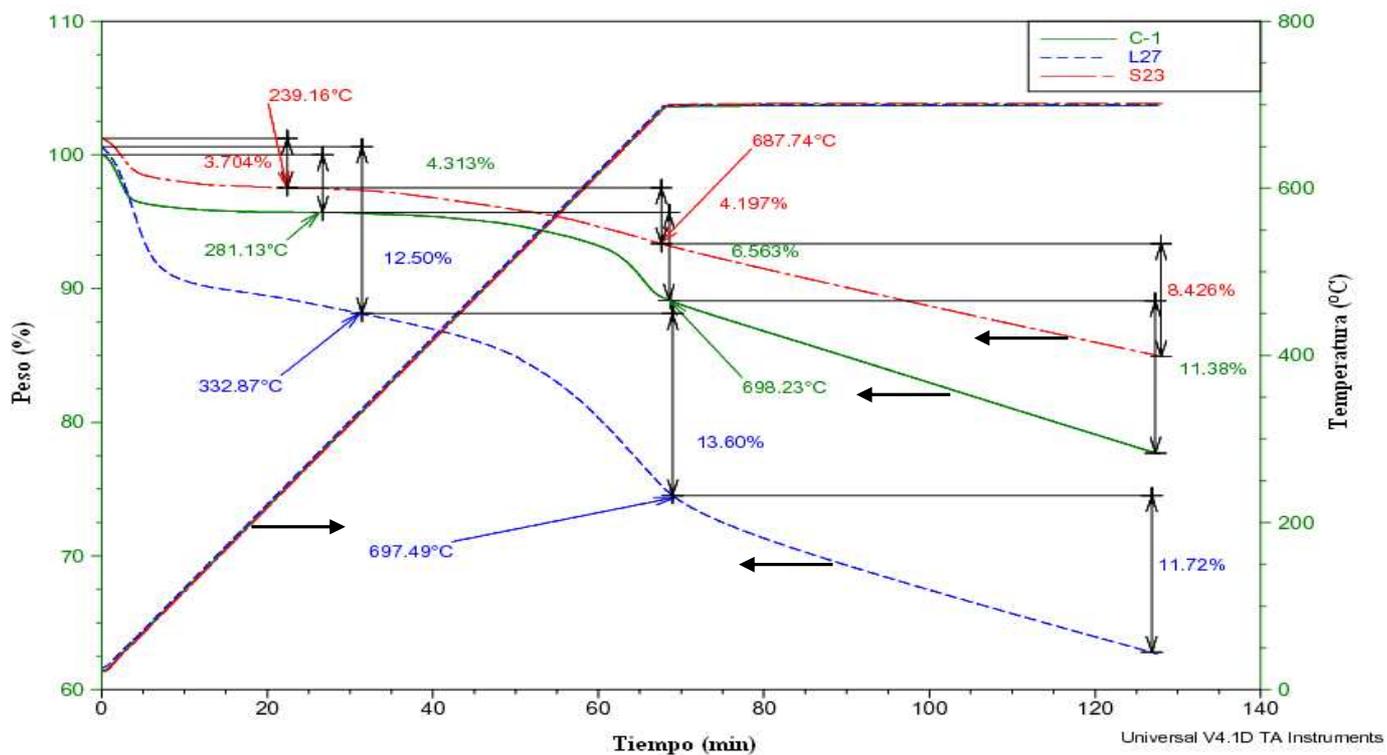


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico de los ACs vírgenes.

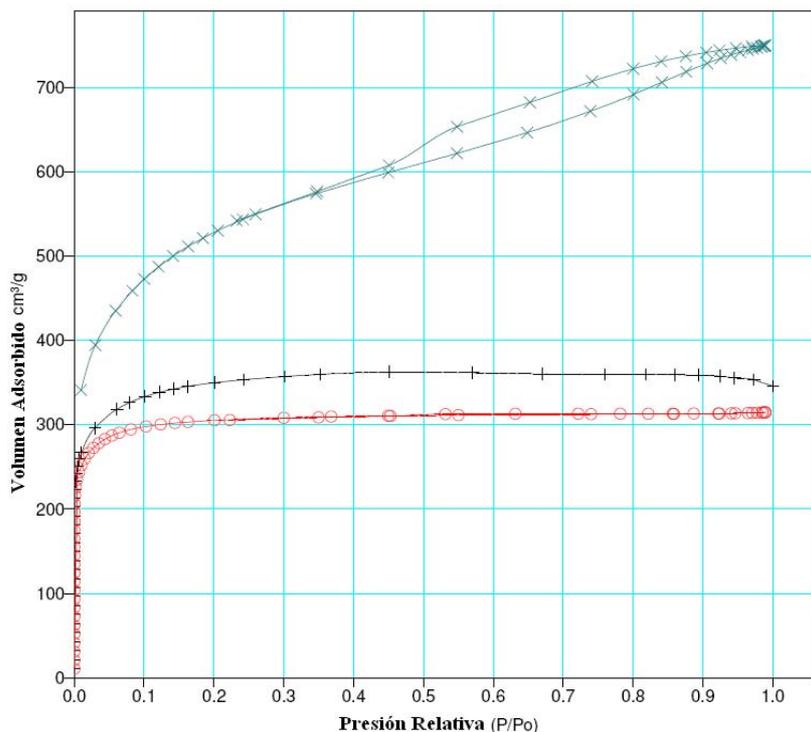


Figura 3.6. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para los tres ACs. ○ S23, + C1, × L27.

La figura 3.7 muestra la superposición del volumen de poros incremental respecto al tamaño de los poros para los tres ACs. Como puede apreciarse, para los tres ACs el mayor volumen en microporos está constituido por poros de muy pequeño diámetro entre, 6 y 8 Å, aunque poseen además microporos con diámetro entre 10 y 20 Å. El AC S23 posee una pequeña mesoporosidad, casi despreciable, sin embargo esta característica está más desarrollada en los ACs C1 y L27, siendo mayor en este último carbón.

Un resumen de las propiedades morfológicas de los ACs, determinadas mediante la porosimetría de nitrógeno, así como la densidad aparente, calculada a partir de la densidad absoluta y el volumen poroso, aparecen en la tabla 3.4, los valores entre paréntesis fueron reportados por los proveedores. Como puede observarse, el carbón L27 posee la mayor área superficial mientras los carbones S23 y C1 tienen áreas superficiales comparables entre sí.

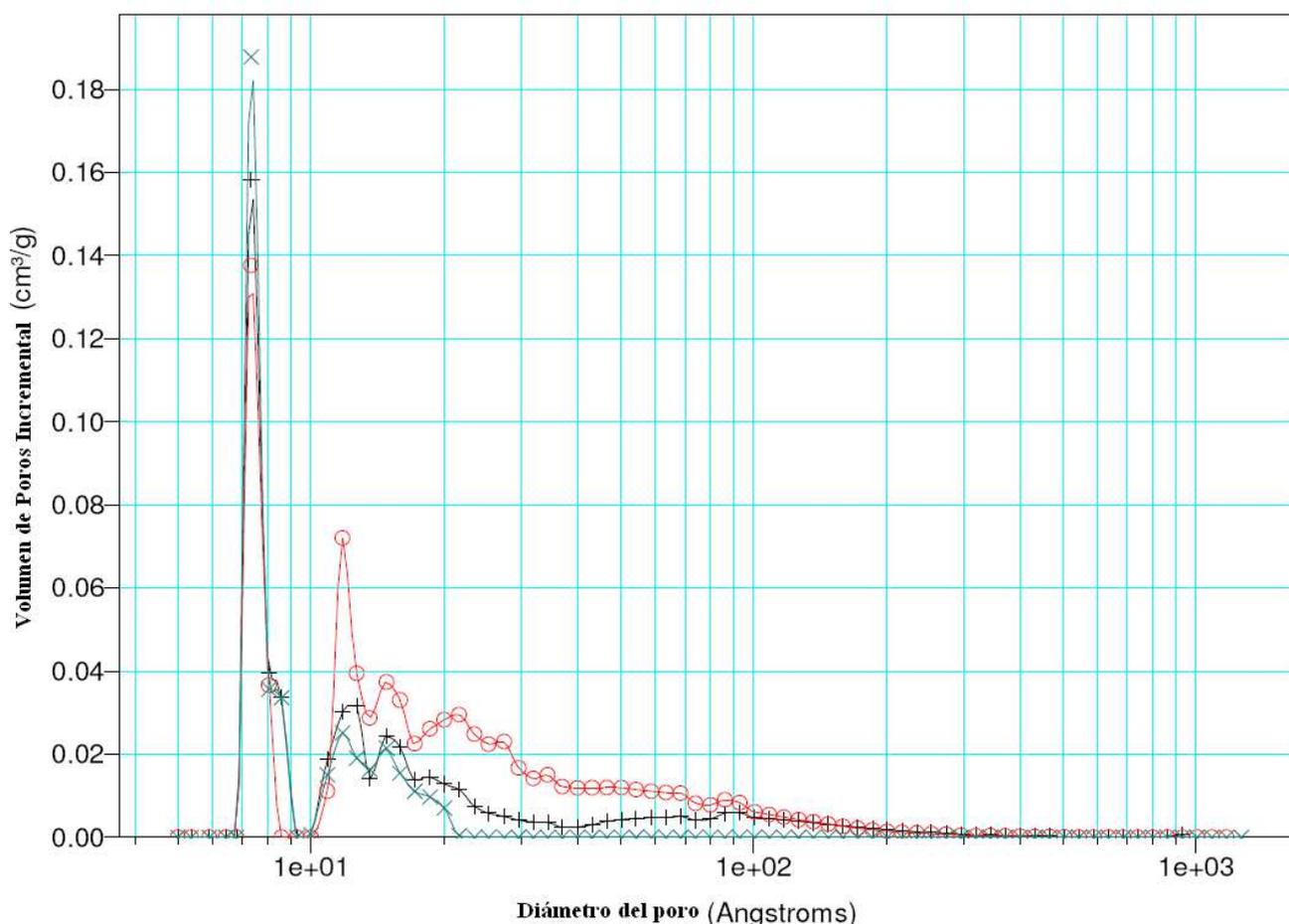


Figura 3.7. Volumen de poros incremental respecto al tamaño de los poros para los tres ACs. ○ L27, + C1, x S23

Tabla 3.4. Propiedades morfológicas de los ACs. (Entre paréntesis los datos reportados por los suministradores).

Carbón	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporos* (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen de mesoporos** (cm <sup>3</sup> /g)	r	Diámetro de poros promedio (Å)	Densidad aparente (g/L)
L27	1860 (1800)	0.77 (0.7)	0.48 (0.35)	0.62	25 (14)	552
S23	1175 (1250)	0.47 (0.5)	0.05 (0.05)	0.11	17 (8)	1024
C1	1230	0.53	0.26	0.49	22	799

r: volumen mesoporos/ volumen microporos, \* calculado según el modelo de Horvath-Kawazoe,

\*\* calculado según el método de Barret-Joyner-Halenda

### 3.3.2 Isotermas de adsorción de la levodopa y el paracetamol sobre los carbones activados.

Las isotermas de adsorción son importantes para entender cómo interactúan los adsorbatos con el adsorbente. Algunos estudios sobre la adsorción de productos farmacéuticos en AC han sido reportados recientemente. Terzyk (2002); Terzyk y Rychlicki (2000) y Terzyk et al. (2003) estudiaron la adsorción del paracetamol; Navarrete et al. (2006) por su parte estudiaron la adsorción de la aspirina y la teofilina, mientras Zhang y Zhou (2005) y Fukuhara et al. (2006) reportan la adsorción del 17β-estradiol.

Las isotermas de adsorción de la levodopa y el paracetamol en los tres ACs a 25°C aparecen en las figuras 3.8 y 3.9. El error relativo promedio en la determinación de la concentración de la levodopa en la fase líquida fue del 3.4 % mientras fue de 4.6 % para el paracetamol.

Una simple ojeada a las isotermas de adsorción de ambos fármacos demuestra que el AC L27 posee la menor capacidad de adsorción a pesar de su mayor área superficial. Este resultado demuestra que no existe una relación simple entre la capacidad de adsorción de un AC y sus propiedades estructurales y que la química de la superficie del AC, muchas veces olvidada, juega un papel fundamental. Este hecho fue reportado también por Moreno-Castilla (2004).

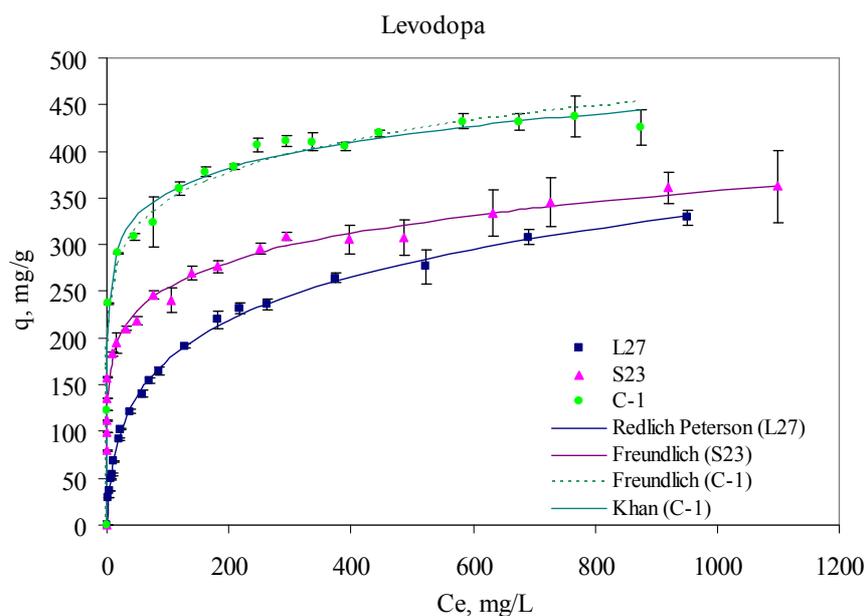


Figura 3.8. Isotermas de adsorción de la levodopa a 25°C.

Se han publicado varios trabajos donde se pretende elucidar el mecanismo de adsorción de varios adsorbatos en ACs. Estas publicaciones revelan que la adsorción de moléculas orgánicas en el carbón activado responde a un complejo mecanismo que incluye interacciones electrostáticas y no electrostáticas y que ambas interacciones dependen tanto de las características del adsorbente como del adsorbato y de las características químicas de la disolución (Moreno-Castilla, 2004). Una revisión de lo publicado hasta la fecha permite reconocer los siguientes mecanismos:

- 1- Las interacciones de dispersión entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático y los electrones  $\pi$  de las capas de grafeno del AC (Terzyk, 2004; Franz et al., 2000).
- 2- La formación de puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos ácidos de la superficie del AC o el efecto solvente como se le conoce comúnmente (Terzyk et al., 2003). También puede existir la formación de puentes de hidrógeno de los grupos superficiales del AC y determinados grupos del adsorbato (Franz et al., 2000).
- 3- El mecanismo donador-aceptor de electrones entre el anillo aromático de la molécula y la superficie del carbón. (Terzyk, 2004). Este mecanismo implica que los grupos carbonilos del AC actúan como donadores de electrones y el anillo aromático de la molécula como aceptor.
- 4- El mecanismo de atracción o repulsión electrostática cuando la molécula está cargada y la superficie del AC también.

Finalmente, algunos investigadores han mostrado que la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos en los ACs puede aumentar significativamente en presencia de oxígeno molecular (Vidic et

al., 1997; Tessmer et al., 1997; Lu y Sorial, 2007). Se ha demostrado que bajo esta condición ocurren reacciones de acoplamiento oxidativo y que los oligómeros formados se adsorben químicamente, de manera irreversible, sobre la superficie del AC. Este fenómeno parece estar favorecido por la presencia de grupos básicos en la superficie del carbón e inhibido por la existencia de grupos ácidos (Tessmer et al., 1997).

El hecho de que el carbón L27 posea la menor capacidad de adsorción frente a ambos fármacos demuestra el efecto negativo de la presencia de grupos ácidos en la superficie de este AC (ver tabla 3.3). Trabajos que estudian la adsorción de fenol y otros compuestos orgánicos en ACs demuestran que un mayor contenido de grupos ácidos en la superficie del carbón conlleva a una disminución de la capacidad de adsorción (Franz et al.; 2000, Coughlin y Ezra, 1968). Dos mecanismos pudieran explicar este comportamiento: (a) la formación de clusters de agua o el “efecto disolvente”, fundamentalmente con los grupos carboxílicos a través de enlaces de hidrógeno que disminuyen la capacidad de adsorción del AC (Dabrowski et al., 2005; Franz et al., 2000) y (b) el hecho de que una mayor cantidad de grupos ácidos en la superficie van a localizar los electrones  $\pi$  de las capas de grafeno del AC disminuyendo así las interacciones de dispersión entre éstos y los electrones  $\pi$  del anillo aromático (Radovic y Rodríguez, 1997).

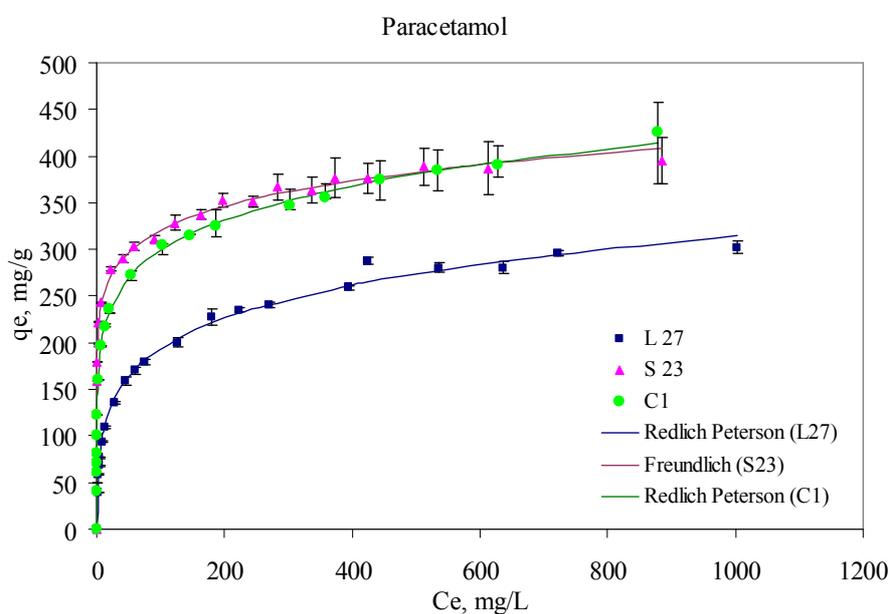


Figura 3.9. Isotermas de adsorción del paracetamol a 25°C.

Una prueba de la afinidad del carbón L27 por el agua se evidencia cuando se preparan las disoluciones

y se observa una hidratación total de los granos del carbón L27, resultando una disolución homogénea. Sin embargo, tanto los granos del carbón S23 como los de C1 tienden a permanecer en la superficie e incluso montar por las paredes del recipiente demostrando su mayor hidrofobicidad, comportamiento más marcado en el AC C1.

En el caso de la levodopa, cuando se compara el comportamiento de los ACs C1 y S23, que poseen áreas superficiales similares y menor cantidad de grupos ácidos, se observa que el primero posee una mayor capacidad de adsorción, lo que evidencia el efecto positivo de la presencia de grupos básicos en la superficie de éste AC. En este caso la mayor concentración de grupos ácidos en la superficie del AC S23 debe conducir a una atracción de los electrones  $\pi$  de las capas de grafeno disminuyendo de este modo las interacciones de dispersión y por ende la adsorción. La influencia positiva de los grupos básicos en la superficie de un AC se observó con anterioridad para el caso del fenol, que es la molécula más estudiada, y otros compuestos fenólicos (Dabrowski et al., 2005).

Sin embargo, en el caso del paracetamol se observa que ambos carbones poseen similares capacidades de adsorción. La pérdida de la influencia positiva de los grupos básicos del C1 frente al paracetamol puede verse contrarestanda por los efectos de repulsión entre el grupo CO de la molécula de paracetamol y los posibles grupos carbonilos presentes en la superficie del carbón según ha reportado Terzyk (2002).

A manera de conclusión pudiera decirse que la composición química superficial de los carbones es variada y depende de la materia prima de partida y del proceso de activación que se haya seguido. La contribución de cada uno de los mecanismos antes descritos en la adsorción de moléculas orgánicas es difícil de cuantificar, sin embargo una regla general se cumple a partir de los resultados reportados en la literatura y los de esta tesis, los grupos ácidos desfavorecen la adsorción de las moléculas orgánicas. La presencia de grupos básicos en la superficie del AC es beneficiosa en la adsorción de moléculas orgánicas, excepto para casos particulares como el paracetamol donde pudieran existir los efectos de repulsión mencionados por Terzyk (2002). En el acápite 3.3.3.2 se analizará si la presencia de estos grupos superficiales juega igualmente un papel decisivo en la actividad catalítica de los ACs.

Las isothermas de adsorción constituyen la primera información experimental para evaluar la capacidad de adsorción de los ACs y para elegir el más apropiado para una aplicación en particular (Moreno-Castilla, 2004). La correlación de los datos de adsorción utilizando, indistintamente, modelos teóricos o empíricos, es esencial para su uso práctico. Para correlacionar las isothermas de adsorción de simple componente se han empleado un amplio número de modelos, la mayoría de los cuales fueron propuestos inicialmente para mezclas gaseosas pero cuya aplicación a mezclas líquidas se justifica por razones teóricas y prácticas (Jaroniec y Madey, 1988). En el presente trabajo, la selección de los

modelos a emplear (Tabla 3.5) se realizó teniendo en cuenta aquellos que han sido utilizados con éxito en la bibliografía. Se utilizaron cinco modelos: el modelo de Langmuir (Langmuir, 1916) y el modelo de Jovanovic (Jovanovic, 1969), ambos modelos simples para adsorbentes con superficies homogéneas que presupone la ausencia de interacción lateral adsorbato-adsorbato; el modelo de Freundlich (Freundlich, 1906), ecuación para superficies heterogéneas sin interacción lateral y modelos empíricos como Redlich-Peterson (Redlich y Peterson, 1959) y Khan (Khan et al., 1997).

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos utilizando la regresión no lineal por el método de Levenberg-Marquardt (1963). El método calcula los parámetros de la isoterma que minimizan la suma de los cuadrados (RSS):

$$RSS = \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp},i} - q_{t,i})^2 \quad (29)$$

donde  $q_{\text{exp},i}$  y  $q_{t,i}$  son los valores experimentales y los calculados en cada punto de la isoterma.

Para comparar todos los modelos se utilizó el criterio de Akaike (Akaike, 1974), que permite comparar modelos con diferente número de parámetros. Este criterio asume que los errores están normalmente distribuidos y el mejor modelo es aquel que tenga el menor coeficiente  $AIC_c$  que se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$AIC_c = n \ln \left( \frac{RSS}{n} \right) + 2k + \frac{2k(k+1)}{n-k-1} \quad (30)$$

donde  $k$  es el número de parámetros y  $n$  el número de puntos experimentales.

Además del criterio  $AIC_c$  se tuvieron en cuenta los menores errores relativos promedio (SEE) calculados según la ecuación 31 y los intervalos de confianza (Motulsky y Christopoulos, 2003).

$$SEE = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|q_{\text{exp},i} - q_{t,i}|}{q_{\text{exp},i}} \quad (31)$$

Tabla 3.5. Modelos de las isotermas de adsorción.  $q$ : cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente,  $q_{\max}$  es la capacidad de la monocapa,  $C$  es la concentración de equilibrio del adsorbato en la fase acuosa,  $\gamma$  parámetro de heterogeneidad,  $K$  es la constante de equilibrio a baja concentración y  $a$  es otro parámetro de los modelos.

Modelo	Ecuación
Langmuir	$q = (q_{\max} KC)/(1 + KC)$
Jovanovic	$q = q_{\max} (1 - e^{-(KC)})$
Freundlich	$q = K(C)^\gamma$
Redlich-Peterson	$q = (aKC)/(1 + K(C)^\gamma)$
Khan	$q = (aKC)/(1 + KC)^\gamma$

Las tablas 3.6 y 3.7 muestran los resultados del análisis de regresión no lineal para ambos fármacos y los intervalos de confianza para cada parámetro para un 95 % de confiabilidad, calculados por el programa DataFit.

En las figuras 3.8 y 3.9 aparecen representados los mejores modelos que ajustaron los datos experimentales para cada caso. A partir de estos resultados puede concluirse que en cuanto a los modelos de dos parámetros, el modelo de Freundlich describe mejor que el modelo de Langmuir y el de Jovanovic la adsorción de los dos fármacos en los tres ACs. Los modelos de tres parámetros ofrecen menores RSS y SEE que los modelos de dos parámetros para ambas moléculas y los tres ACs, no obstante, es importante señalar que ofrecen a su vez grandes intervalos de confianza para el parámetro  $K$ . El criterio de AICc, por su parte apunta hacia una mejor conveniencia del uso de los modelos de tres parámetros con relación a aquellos de dos, excepto en el caso de levodopa en el S23 (Freundlich).

Aunque la ecuación de Langmuir es aún muy utilizada para describir las isotermas de adsorción en carbones activados, el hecho que modelos ideales como Jovanovic o Langmuir no ajusten de forma adecuada los datos experimentales de este trabajo no es del todo sorprendente por cuanto se conoce bien que los ACs son sólidos con una superficie heterogénea, debido a su distribución del tamaño de poros y a la presencia de grupos funcionales diferentes en su superficie (László et al., 2006). Por otro lado, la presencia en el adsorbato de varios grupos funcionales diversifica las interacciones con el AC y ésto aumenta la energía de dispersión (Derylo-Marczewska et al., 2008).

Tabla 3.6. Análisis de regresión para los diferentes modelos de la isoterma de adsorción de la levodopa en los tres ACs.

Parámetros	L27	S23	C1
<b>1- Langmuir</b>			
$q_{\max}$ (mg/g <sub>AC</sub> )	317.9 ± 24.6	285.3 ± 26.4	393.3 ± 23.8
K (L/mg)	0.015 ± 0.004	1.12 ± 0.84	0.88 ± 0.69
RSS	5352	44384	26380
AIC <sub>c</sub>	116.5	172.0	136.0
SEE (%)	17.6	16.5	10.3
<b>2- Freundlich</b>			
K (mg <sup>1-γ</sup> ·L <sup>γ</sup> ·g <sub>AC</sub> <sup>-1</sup> )	35.1 ± 6.1	128.0 ± 8.6	196.1 ± 20.7
γ (-)	0.34 ± 0.03	0.15 ± 0.01	0.12 ± 0.02
RSS	3190	2759	5086
AIC <sub>c</sub>	106.1	110.9	106.4
SEE (%)	13.7	5.4	5.1
<b>3- Jovanovic</b>			
$q_{\max}$ (mg/g <sub>AC</sub> )	278.5 ± 26.6	278.4 ± 27.8	388.1 ± 26.2
K (L/mg)	0.012 ± 0.004	0.99 ± 0.63	0.67 ± 0.44
RSS	12969	53866	33966
AIC <sub>c</sub>	134.2	176.3	140.6
SEE (%)	24.8	18.6	12.2
<b>4- Redlich-Peterson</b>			
a (mg <sup>γ</sup> ·L <sup>1-γ</sup> ·g <sub>AC</sub> <sup>-1</sup> )	72.3 ± 12.3	132.9 ± 14.0	224.3 ± 24.8
K (L <sup>γ</sup> ·mg <sup>-γ</sup> )	0.18 ± 0.07	28.5 ± 66.3	5.6 ± 4.4
γ (-)	0.77 ± 0.03	0.86 ± 0.02	0.90 ± 0.02
RSS	383	2616	2566
AIC <sub>c</sub>	66.6	112.5	97.0
SEE (%)	4.1	5.1	3.1
<b>5- Khan</b>			
a (mg/g <sub>AC</sub> )	108.1 ± 20.7	84.1 ± 35.1	187.3 ± 37.1
K (L/mg)	0.10 ± 0.04	25.4 ± 52.1	5.5 ± 4.3
γ (-)	0.75 ± 0.03	0.86 ± 0.02	0.90 ± 0.02
RSS	478	2569	2465
AIC <sub>c</sub>	71.0	112.1	96.3
SEE (%)	4.7	5.0	3.0

Tabla 3.7. Análisis de regresión para los diferentes modelos de la isoterma de adsorción del paracetamol en los tres ACs.

Parámetros	L27	S23	C1
<b>1- Langmuir</b>			
$q_{\max}$ (mg/g <sub>AC</sub> )	281.8 ± 21.3	345.3 ± 20.7	348.5 ± 33.1
K (L/mg)	0.036 ± 0.014	1.22 ± 0.67	0.28 ± 0.21
RSS	10973	27580	44255
AICc	136.1	155.5	165.4
SEE (%)	19.3	11.7	33.4
<b>2- Freundlich</b>			
$K$ (mg <sup>1-<math>\gamma</math></sup> ·L <sup><math>\gamma</math></sup> ·g <sub>AC</sub> <sup>-1</sup> )	58.3 ± 7.3	193.4 ± 5.1	127.6 ± 10.1
$\gamma$ (-)	0.25 ± 0.02	0.11 ± 0.005	0.18 ± 0.01
RSS	2867	690	4402
AICc	107.9	78.0	116.9
SEE (%)	8.6	1.7	11.8
<b>3- Jovanovic</b>			
$q_{\max}$ (mg/g <sub>AC</sub> )	261.8 ± 23.7	336.5 ± 24.9	343.5 ± 38.1
K (L/mg)	0.023 ± 0.009	0.91 ± 0.49	0.12 ± 0.08
RSS	22103	44152	65279
AICc	150.8	165.3	173.5
SEE (%)	26.7	14.8	37.8
<b>4-Redlich-Peterson</b>			
$a$ (mg <sup><math>\gamma</math></sup> ·L <sup>1-<math>\gamma</math></sup> ·g <sub>AC</sub> <sup>-1</sup> )	82.2 ± 11.7	202.1 ± 6.7	151.2 ± 5.1
$K$ (L <sup><math>\gamma</math></sup> ·mg <sup>-<math>\gamma</math></sup> )	0.62 ± 0.32	19.2 ± 12.0	8.8 ± 1.9
$\gamma$ (-)	0.80 ± 0.02	0.90 ± 0.006	0.85 ± 0.006
RSS	912	400	359
AICc	86.6	69.3	67.0
SEE (%)	2.83	1.16	2.41
<b>5- Khan</b>			
$a$ (mg/g <sub>AC</sub> )	90.7 ± 19.4	148.8 ± 15.6	104.9 ± 7.5
K (L/mg)	0.44 ± 0.23	19.1 ± 11.9	10.1 ± 2.3
$\gamma$ (-)	0.79 ± 0.02	0.90 ± 0.06	0.85 ± 0.006
RSS	1020	395	348
AICc	89.0	69.0	66.4
SEE (%)	3.23	1.12	2.46

### 3.3.3 Oxidación catalítica de levodopa y paracetamol en un reactor agitado.

Es importante recordar que el proceso de oxidación catalítica en el reactor discontinuo consta de dos partes, una fase de adsorción realizada bajo atmósfera de nitrógeno y otra de oxidación que comienza una vez alcanzado el equilibrio y en la cual el nitrógeno es remplazado por aire sintético. Las condiciones de operación son idénticas para ambos fármacos. En esta parte del trabajo se pretende

estudiar la influencia de las características de los ACs tanto en la adsorción como en la oxidación así como en la estabilidad de los ACs cuando se reciclan.

### 3.3.3.1 Etapa de adsorción.

En la figura 3.10 se muestra la primera corrida con cada uno de los ACs (AC fresco) y los dos fármacos. A partir de estos resultados se considera que el equilibrio de adsorción a 150°C se alcanza en 2 horas.

Por su parte, la tabla 3.8 muestra una comparación de la cantidad de fármaco adsorbida, calculada a partir de los mejores modelos que ajustaron los datos experimentales a 25°C y la cantidad real de fármaco adsorbida en el carbón a 150°C, calculada a partir de la ecuación 32:

$$q_e = \frac{V}{m_{cat}}(C_0 - C_f) \quad (32)$$

donde: V es el volumen de líquido (L),  $m_{cat}$  es la masa de AC (g) y  $C_0$  y  $C_f$  son las concentraciones del fármaco al inicio de la corrida y al final de la etapa de adsorción (en el equilibrio).

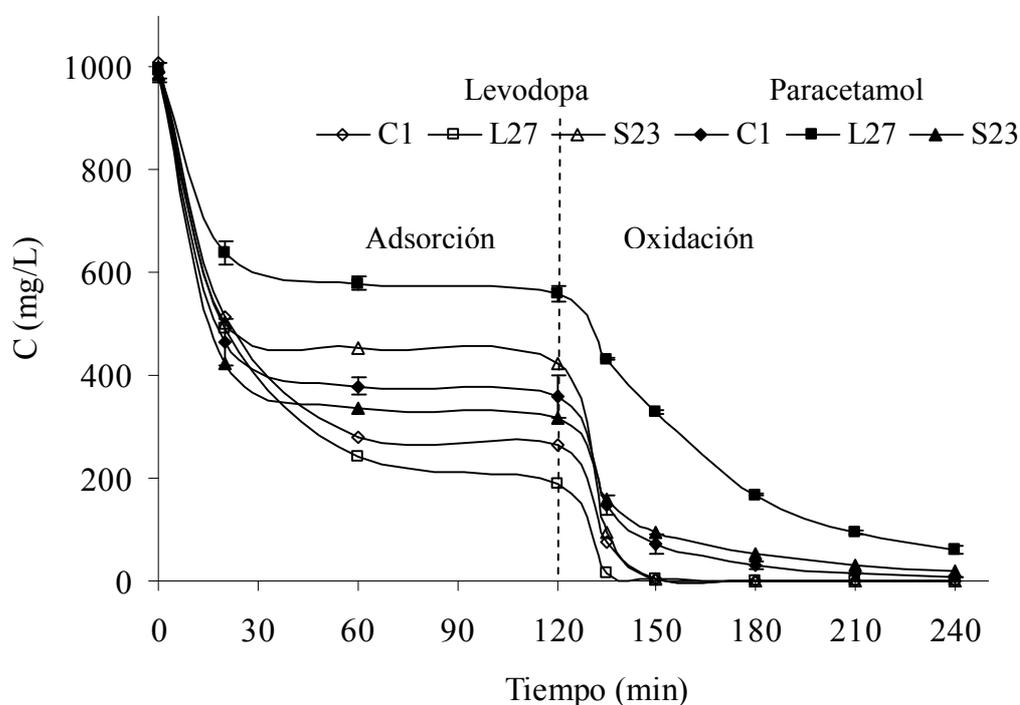


Figura 3.10. Primer ciclo adsorción-oxidación del paracetamol y la levodopa en los tres carbones activados en el reactor agitado. ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ , adsorción  $P_T = 10$  bar  $\text{N}_2$ , oxidación  $P_T = 20$  bar ( $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar),  $m_{cat} = 1$  g).

Tabla 3.8. Cantidad de paracetamol adsorbida en el carbón activado al final del primer ciclo.

Carbón	Paracetamol				Levodopa			
	n	Ce (mg/L)	qe a 150°C (mg/g)	qe a 25°C (mg/g)	n	Ce (mg/L)	qe a 150°C (mg/g)	qe a 25°C (mg/g)
L27	3	559.65	86.66 ± 1.98	288.42 ± 1.72 (R-P)	1	187.89	161.68	219.43 (R-P)
S23	1	315.83	134.49	364.25 (F)	1	421.82	116.16	316.94 (F)
C1	2	359.54	126.07 ± 4.22	365.16 ± 6.27 (R-P)	1	356.36	130.22	403.30 (R-P)

(R-P): Redlich-Peterson, F: (Freundlich)

Como puede observarse la cantidad de fármaco real adsorbida a 150°C es inferior a la obtenida a partir de las isothermas a 25°C, lo que resulta lógico por cuanto la adsorción es un fenómeno exotérmico y no se ve favorecido por el aumento de temperatura. En el caso del paracetamol, las capacidades de adsorción de los AC S23 y C1 a 150°C son superiores a la del AC L27 y muy similares entre ellas lo que coincide con los resultados de las isothermas de adsorción a 25°C (ver figura 3.9). Este resultado demuestra que la presencia de grupos ácidos en la superficie del carbón y la consecuente preferencia de estos grupos por el agua continúa siendo un elemento de influencia negativa en el proceso de adsorción del paracetamol, incluso a más altas temperaturas.

Sin embargo esta tendencia cambia para el caso de la levodopa resultando que  $L27 > qe C1 > qe S23$ . En la opinión de la autora, existe una explicación posible: el hecho de que la levodopa es un producto sensible a la temperatura (ver figura 3.11) provoca que a 150°C junto a la adsorción ocurra la termólisis del producto produciéndose entonces una sobreestimación de la  $qe$  a 150°C que aparece en la tabla 3.8.

### 3.3.3.2 Etapa de oxidación. Influencia de los parámetros de operación

La etapa de oxidación comprende varios procesos que ocurren simultáneamente. Además de la oxidación propiamente dicha, ocurre la adsorción de los intermediarios de la reacción de oxidación y conjuntamente con estos procesos pudiera ocurrir la degradación térmica y la oxidación no catalítica. Con el objetivo de evaluar el efecto de estos dos últimos procesos se realizó un experimento adicional. Para comprobar la degradación térmica de ambos productos, sendas disoluciones fueron mantenidas a 150°C bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 horas pero en ausencia de los carbones. Para estudiar la oxidación que pudiera ocurrir en ausencia del catalizador, se reemplazó el nitrógeno por aire bajo las mismas condiciones de operación descritas en la tabla 3.1 durante 2 horas. Los resultados se muestran en la figura 3.11.

Como puede apreciarse ambos productos son sensibles a la temperatura, siendo la levodopa más termolábil que el paracetamol. Al cabo de 2 horas un 7 % de paracetamol y un 16 % de levodopa se transforman en otros productos. Por su parte, la oxidación en ausencia de los ACs contribuye a un 5 % de conversión del paracetamol y a un 100 % para la levodopa. Para comprobar el grado de oxidación alcanzado como resultado de la degradación térmica y la oxidación no catalítica se realizaron análisis de la DQO en la muestra inicial y la final (a las 4 horas). Estos resultados que aparecen también en la figura 3.11 demuestran que del 12 % de conversión del paracetamol solo un 3 % (estadísticamente significativo, ver anexo 20) fue convertido a CO<sub>2</sub> y agua mientras para el caso de la levodopa del 100 % de conversión un 63 % ha sido mineralizado. Debido al grado de mineralización que se obtiene para la levodopa, incluso sin presencia del catalizador, el uso de los ACs no se justifica por lo que en lo adelante los estudios de oxidación catalítica se realizaron solo con el paracetamol.

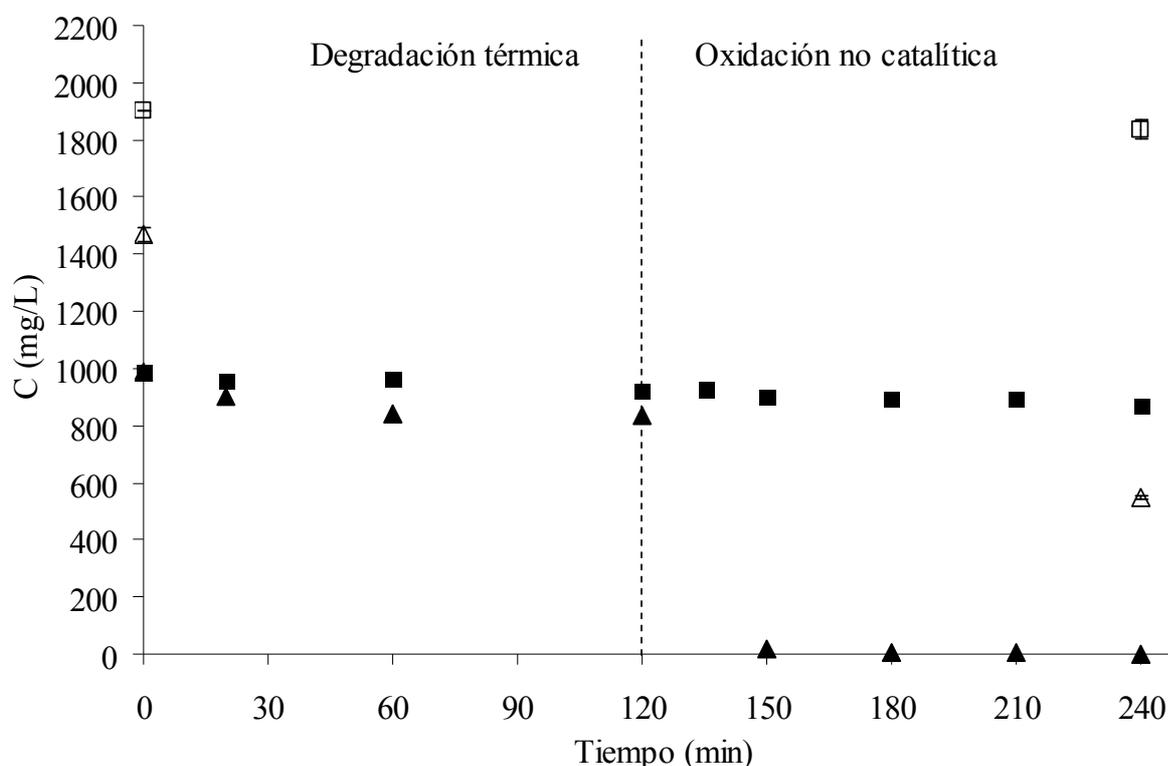


Figura 3.11. Degradación térmica y oxidación no catalítica de la levodopa y el paracetamol. ■ paracetamol, □ DQO paracetamol, ▲ levodopa, △ DQO levodopa ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_T = 10$  bar  $\text{N}_2$  para la degradación térmica,  $P_T = 20$  bar ( $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar) para la oxidación no catalítica).

Aunque el objetivo de esta tesis no es un análisis detallado de la influencia de los parámetros de operación en la cinética de la reacción, se realizaron tres experimentos tomando aleatoriamente uno de

los catalizadores (AC L27) y utilizando las condiciones descritas en la tabla 3.1. Los resultados de estas experiencias fueron ajustados a una cinética de pseudo primer orden respecto al paracetamol utilizando el método integral (Levenspiel, 1974) según lo muestra la figura 3.12.

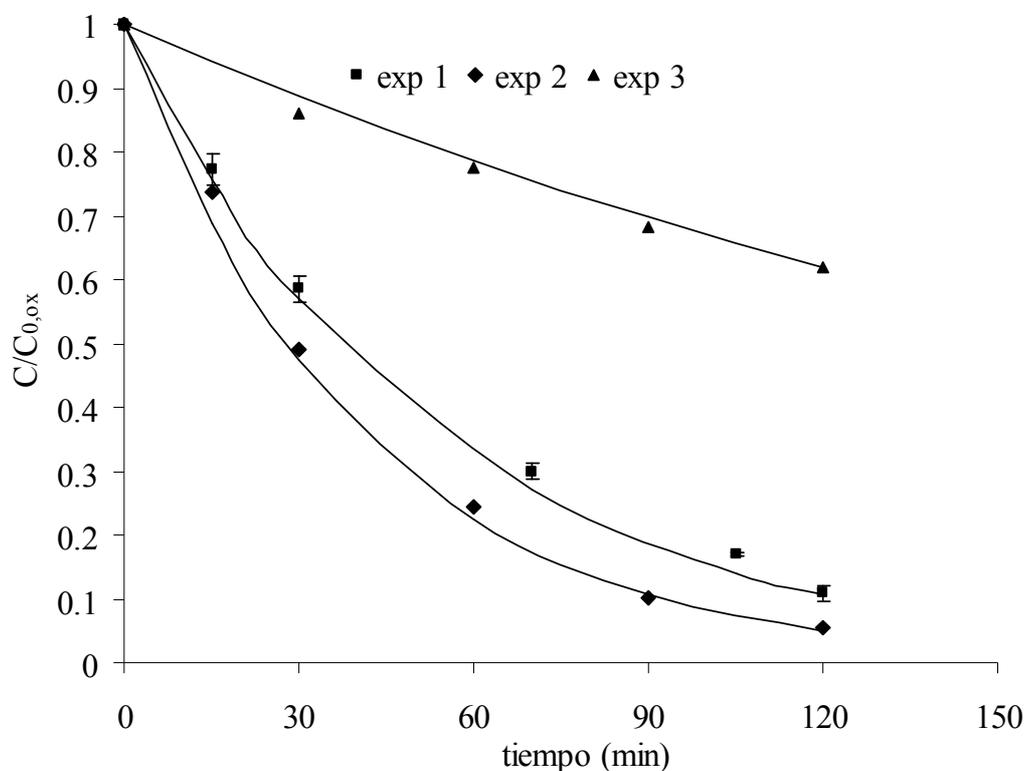


Figura 3.12. Influencia de los parámetros de operación en la oxidación catalítica del paracetamol (AC L27). ■ Exp 1:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar,  $C_{0, \text{ox}} = 560$  mg/L,  $m_{\text{cat}} = 1$  g; ◆ exp 2:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar,  $C_{0, \text{ox}} = 245$  mg/L,  $m_{\text{cat}} = 1$  g; ▲ exp 3:  $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1.68$  bar,  $C_{0, \text{ox}} = 688$  mg/L,  $m_{\text{cat}} = 0.5$  g; las líneas representan el ajuste a la cinética de pseudo primer orden.

Aunque el ajuste a la cinética de pseudo primer orden ofrece buenos resultados, obteniéndose coeficientes de correlación aceptables y errores promedio en la determinación de los puntos experimentales que no sobrepasan el 5 % (anexo 21), debe señalarse que el coeficiente aparente de velocidad cambia entre el primer y el segundo experimento. En el primer experimento con  $C_{0, \text{ox}1} = 560$  mg/L se obtiene una  $k_{\text{app}} = 0.0191$  1/min, en el segundo con  $C_{0, \text{ox}2} = 245$  mg/L, la  $k_{\text{app}} = 0.0249$  1/min. Este resultado podría explicarse de dos maneras: a) podría ser que la cinética aparente de reacción está subestimando la velocidad de transformación real del contaminante debido a la difusión del oxígeno en los poros del catalizador, dicho de otra manera podríamos no estar en régimen químico y estar limitados por la difusión del oxígeno en los poros del catalizador (limitación mayor cuando hay una

concentración mayor del contaminante y por ende una mayor velocidad de reacción) o b) podría existir una reacción competitiva de acoplamiento oxidativo del paracetamol, que podría ser de un orden superior con respecto al paracetamol que la reacción de oxidación con el oxígeno. En este caso la reacción de acoplamiento oxidativo conduce a una mayor disminución del área superficial del carbón que cuando se trabaja con una concentración mayor del paracetamol produciendo entonces una menor velocidad de reacción. Stüber et al. (2001) en un reporte sobre la oxidación catalítica del fenol, encontraron, que incluso con AC en polvo (sin posibilidades de limitación por la difusión del oxígeno) las constantes de velocidad intrínseca fueron más elevadas a las menores concentraciones del contaminante. Los datos experimentales disponibles en este trabajo fueron insuficientes para determinar el orden verdadero de la reacción.

La tabla 3.9 muestra una comparación de la cantidad de paracetamol adsorbida sobre la superficie del AC L27 calculada a partir de la ecuación 32, la conversión de la etapa de oxidación, la remoción de la DQO en la etapa de oxidación y la eficiencia global del proceso para estos tres experimentos. La eficiencia global fue calculada teniendo en cuenta la disminución total de la concentración del paracetamol desde el mismo comienzo de la adsorción así como la disminución de la DQO desde el comienzo de la adsorción.

Tabla 3.9. Eficiencia del proceso de adsorción, de oxidación y eficiencia total bajo diferentes condiciones de operación con el AC L27. Condiciones: Exp 1:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \text{ bar}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$ ; exp 2:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \text{ bar}$ ,  $C_0 = 500 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$ ; exp 3:  $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1.68 \text{ bar}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ .

Corrida	n	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	Adsorción (%)	Conversión oxidación (%)	Remoción DQO oxidación (%)	Eficiencia global	
							Disminución concentración (%)	Remoción DQO (%)
Exp 1	3	560	$86.7 \pm 2.0$	$44 \pm 1$	$89 \pm 1$	$41 \pm 0.6$	$94 \pm 2$	$66 \pm 0.6$
Exp 2	1	245	48.5	50	98	31	99	65
Exp 3	1	688	101.3	27	38	36	55	55

Como puede observarse una disminución del 50 % de la concentración inicial de paracetamol ( $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$  y  $C_0 = 500 \text{ mg/L}$  en el experimento 1 y 2 respectivamente) disminuye casi a la mitad la cantidad de paracetamol adsorbida sobre la superficie del carbón, sin embargo la conversión del

paracetamol aumenta de un 89 a un 98 %. A pesar de esta conversión casi total del paracetamol en el experimento 2, la disminución de la DQO de la etapa de oxidación disminuye de un 41 a un 31 %. Observando la eficiencia global del proceso no puede decirse que la disminución de la concentración inicial del contaminante favorece el resultado final.

Al cambiar las condiciones de la reacción (experimento 3) se observa que la constante aparente de velocidad disminuye hasta  $k_{app} = 0.004$  1/min para una  $C_{0,ox3} = 688$  mg/L. De la tabla 3.9 puede apreciarse que en este experimento aumenta la cantidad de paracetamol adsorbida sobre la superficie del carbón lo que resulta lógico por cuanto a menor temperatura la adsorción es mayor y por otro lado porque la relación  $C_{paracetamol}/g_{AC}$  es mayor. A pesar de lo anterior la conversión del paracetamol disminuye hasta un 38 %, evidenciando la influencia negativa de la disminución de la temperatura, la presión y la concentración del catalizador sobre la reacción. La disminución de la DQO del experimento 3 respecto al experimento 1 disminuye de un 41 a un 36 %. La influencia negativa de la disminución de los parámetros de operación ( $T$ ,  $P$ ,  $C_{cat}$ ) se observa también en la eficiencia global del proceso.

La comparación, en términos de eficiencia, de los resultados de este trabajo con otros reportados con anterioridad (usando AC como catalizador) es una tarea difícil. Por un lado, los parámetros de operación  $T$ ,  $P$ ,  $C_0$  y  $C_{cat}$  varían entre uno y otro reporte y por el otro no existen suficientes datos disponibles del grado de oxidación total alcanzado (DQO o COT) y del reuso del catalizador. Suwanprasop (2005), por ejemplo, obtuvo en dos horas una conversión de fenol del 99 % utilizando AC (virgen) bajo las mismas condiciones del experimento 1 pero con una  $C_{cat}$  que fue 9 veces superior a la usada en este trabajo (9 g de AC). Manole (2007), por su parte, bajo las mismas condiciones, pero con una  $C_{cat}$  5 veces superior a la de esta tesis, obtuvo una conversión del ácido hidroxibenzoico del 70%. Pham Minh et al. (2007), utilizando catalizadores de Rutenio soportado sobre sílice ( $T = 40^\circ C$ ,  $P = 20$  bar,  $C_0$  y  $C_{cat} = 3.33$  mg/L) obtuvo, a las dos horas, una conversión del ácido hidroxibenzoico de aproximadamente 50 %.

### **3.3.3.3 Etapa de oxidación. Actividad y estabilidad de los catalizadores.**

Para comparar la actividad de los tres ACs, la tabla 3.10 muestra los rendimientos del proceso de adsorción y de oxidación del paracetamol a las dos horas de reacción así como la remoción de la DQO después de la oxidación catalítica del paracetamol con los ACs vírgenes (figura 3.10).

Como ya se había analizado en el acápite 3.3.3.1, la adsorción del paracetamol se ve desfavorecida por la presencia de grupos ácidos en la superficie del AC L27 aunque la conversión del mismo es de un 90 % al cabo de dos horas de reacción. Un análisis del grado de oxidación alcanzado demuestra que la tasa

de mineralización es inferior para el caso del AC L27. Este resultado sugiere que la composición química de la superficie de los carbones juega un papel en la reacción de oxidación. Es evidente que en este caso la presencia de grupos ácidos en el carbón L27 no solo afecta de manera negativa la etapa de adsorción sino también la de oxidación. Diferentes autores han intentado correlacionar las propiedades de la química superficial de los carbones con su actividad catalítica, sin embargo no se puede llegar a conclusiones definitivas a partir de estos estudios. Baricot (2008), por ejemplo, estudió las propiedades como adsorbente y como catalizador de diferentes ACs antes y después de modificar la química de la superficie de los mismos. Según este trabajo, las propiedades químicas de la superficie del AC y su mejor capacidad de adsorción no son los factores determinantes para su mejor actividad catalítica. La autora propone como principal responsable de la actividad catalítica la presencia de hierro en la superficie del AC y, a su vez, plantea que no siempre la presencia de este elemento conlleva a una mejor actividad catalítica por cuanto la misma también dependerá de la posición y de la forma cristalina en la que esté presente el hierro. Por su parte, Aguilar et al. (2003), quienes trabajaron en la oxidación catalítica del amonio, plantean que los grupos del tipo quinona presentes en un AC son indispensables para obtener una buena actividad catalítica y que grupos tales como los grupos carboxilos, lactonas y anhídros producen una fuerte adsorción del contaminante y sin embargo no favorecen la conversión del mismo. Una revisión del contenido de hierro (tabla 3.3) en los ACs utilizados en esta tesis demuestra que los ACs L27 y S23 poseen un contenido similar de hierro (80 y 120 ppm respectivamente), siendo mucho mayor para el caso del C1, cuya cantidad de hierro asciende a 640 ppm. Por lo anterior, en este trabajo no puede establecerse una relación clara entre el contenido de Fe de estos carbones y su actividad catalítica. Por otra parte, la cuantificación de los grupos tipo quinona no pudo ser estudiada.

Tabla 3.10. Cantidad de paracetamol adsorbida, conversión y remoción de la DQO de la etapa de oxidación en presencia de los catalizadores vírgenes.  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$ , adsorción  $P_T = 10 \text{ bar N}_2$ , oxidación  $P_T = 20 \text{ bar}$  ( $P_{\text{O}_2} = 3.2 \text{ bar}$ ).

AC	n	Ce (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	Adsorción (%)	Conversión oxidación (%)	Remoción DQO oxidación (%)
L27	3	559.6	$86.7 \pm 2.0$	$44 \pm 1.0$	$89 \pm 1$	$41 \pm 0.6$
S23	1	315.8	134.5	68	95	60
C1	2	359.5	$126.1 \pm 4.2$	$64 \pm 3.4$	$98 \pm 0$	$62 \pm 8$

Es bien conocido que la limitación fundamental para el empleo de la CWAO a nivel industrial es la pérdida de la actividad catalítica de los catalizadores cuando estos se utilizan durante largos periodos de tiempo. En este trabajo la estabilidad de los catalizadores se comprobó a través de cinco experimentos consecutivos que evalúan la oxidación catalítica del paracetamol durante dos horas de reacción a  $T = 150^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar. A modo de ejemplo, la figura 3.13 muestra los perfiles de concentración contra tiempo así como la disminución de la velocidad inicial de reacción durante el reuso del AC L27.

Los datos experimentales para el caso de los carbones S23 y C1 aparecen en el anexo 22. Como se observa, desde el segundo ciclo de oxidación la velocidad inicial de degradación del paracetamol disminuye marcadamente y lo continúa haciendo en cada nueva reutilización hasta llegar a una velocidad inicial 5 veces menor que la del primer ciclo. Este mismo comportamiento se repite para los otros dos ACs obteniéndose una velocidad inicial de degradación en el quinto ciclo 19 y 9 veces menor que la del primer ciclo para el AC S23 y C1 respectivamente.

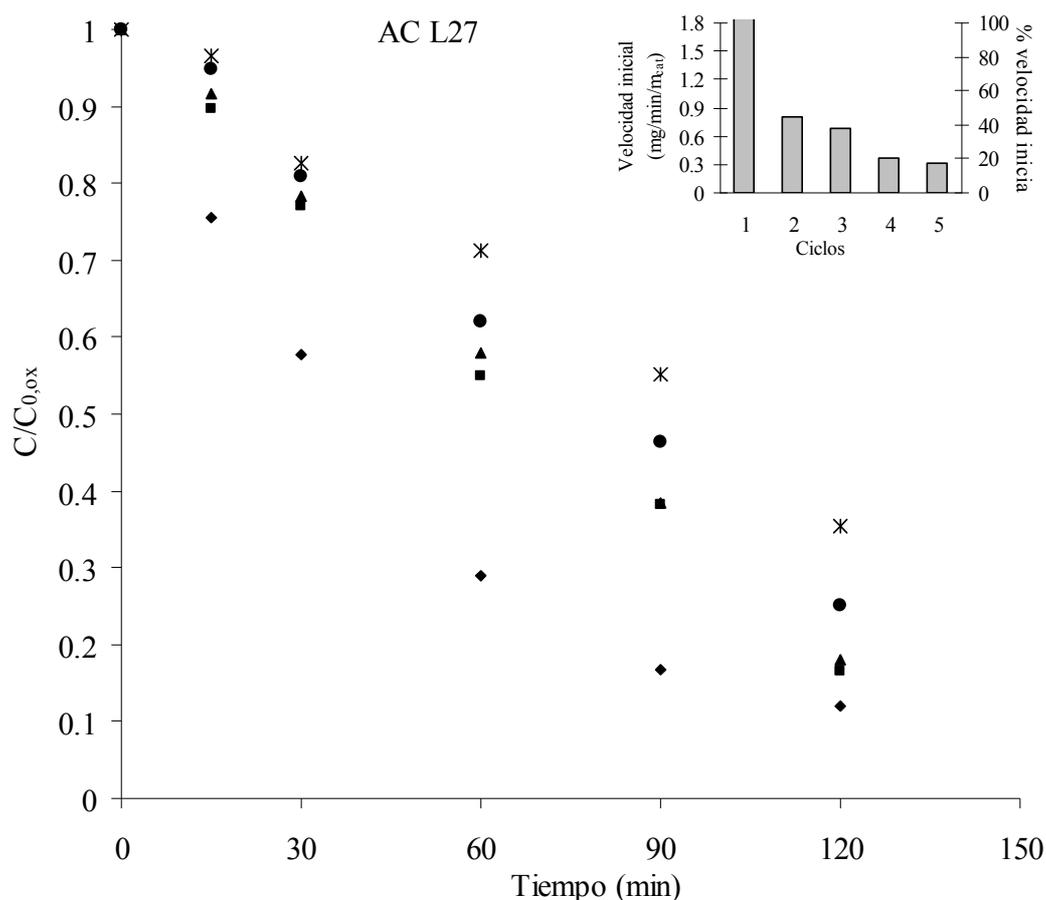


Figura 3.13. Reuso del AC L27 durante cinco ciclos de oxidación.  $\blacklozenge$  ciclo 1,  $\blacksquare$  ciclo 2,  $\blacktriangle$  ciclo 3,  $\bullet$  ciclo 4,  $*$  ciclo 5. Condiciones:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar,  $C_0 = 1000$  mg/L,  $m_{\text{cat}} = 1$  g.

Con el objetivo de comprobar si la pérdida de la actividad catalítica puede ser relacionada con la pérdida de la capacidad de adsorción de los ACs durante su reutilización en la figura 3.14 se representa la cantidad de paracetamol adsorbida en cada ciclo calculada a partir de la ecuación 32. Como puede observarse, para los ACs S23 y C1 la cantidad del fármaco adsorbida disminuye paulatinamente en cada reutilización, resultando que en el quinto ciclo la cantidad adsorbida disminuye 5 y 6 veces respecto al primer ciclo para S23 y C1 respectivamente. Sin embargo, en el caso del AC L27 la cantidad adsorbida permanece relativamente constante y solo se observa una pérdida de la capacidad de adsorción en el quinto ciclo que conlleva a una disminución de 1.5 veces de la cantidad de paracetamol adsorbida.

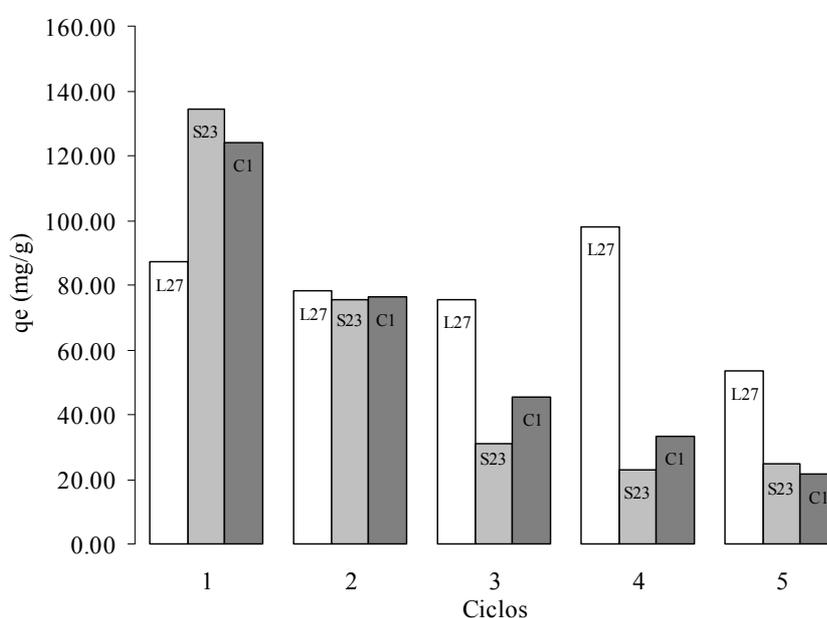


Figura 3.14. Cantidad de paracetamol adsorbida en los ACs durante la reutilización. Condiciones:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$ .

La conversión y la disminución de la DQO durante los cinco ciclos aparecen en la figura 3.15. A partir de estos resultados puede observarse la relación entre la pérdida de la capacidad de adsorción de los ACs y la disminución de la conversión y del grado de oxidación (DQO). Al cabo de cinco ciclos de reutilización el grado de oxidación es de aproximadamente un 20 % para los tres ACs, observándose una mayor estabilidad de la capacidad de adsorción, la conversión y la mineralización para el carbón activado L27. Esta pérdida de las propiedades como adsorbente y como catalizador de los ACs durante la oxidación catalítica ha sido observada por otros autores. Manole (2007) bajo las mismas condiciones de este trabajo, con una  $C_{\text{cat}}$  5 veces superior, obtuvo que después de 70 horas de reacción, la

conversión del ácido hidroxibenzoico disminuye de un 70 a un 40 %. Suwanprasop (2005) obtuvo ( $C_{\text{cat}}$  9 veces superior) que después de 76 horas de reacción, la conversión del fenol disminuye de un 99 a un 45 %. Esta misma tendencia ha sido reportada por Pham Minh (2007); Eftaxias et al. (2005); Fortuny et al. (1998) y Pintar y Levec (1992).

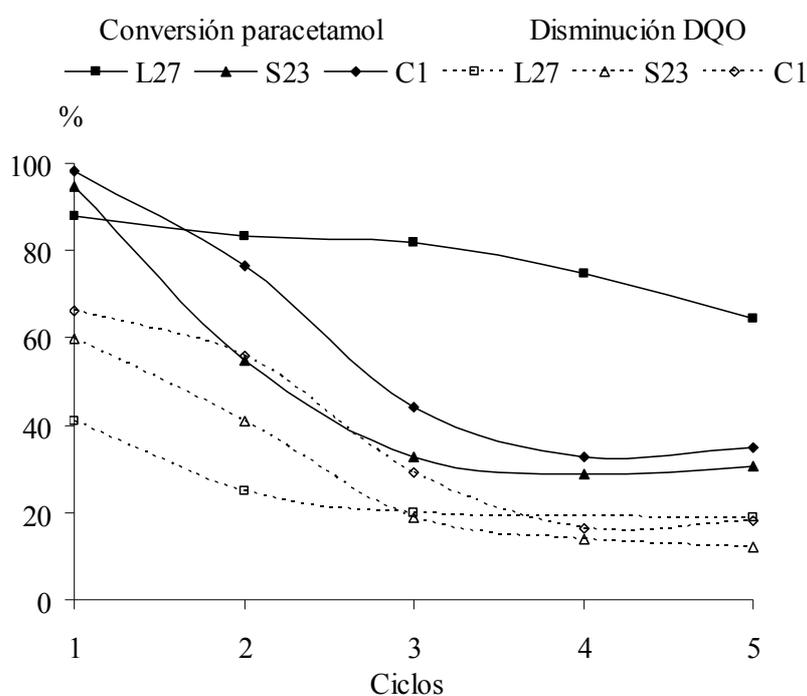


Figura 3.15. Conversión del paracetamol y disminución de la DQO durante cinco ciclos de oxidación con los diferentes ACs. Condiciones:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \text{ bar}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$ .

Para conocer la causa de la disminución de la eficiencia de los ACs utilizados en este trabajo se realizaron análisis de termogravimetría y de adsorción de gases a los ACs después de su reutilización durante los cinco ciclos. La tabla 3.11 muestra la caracterización morfológica de los carbones usados y la tabla 3.12 una comparación de la pérdida en peso calculada por termogravimetría.

Una comparación entre los datos mostrados en la tabla 3.11 y los que aparecen en la tabla 3.4 confirman que existe una pérdida importante del área superficial de estos carbones y una obstrucción casi total de los microporos. El AC L27 después de los cinco ciclos de oxidación posee un área superficial que es tres veces menor que la de origen, esta pérdida aumenta a 26 y 14 veces para los carbones S23 y C1 respectivamente.

Tabla 3.11. Propiedades morfológicas y contenido de oxígeno de los ACs después de cinco ciclos de reuso. Condiciones:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \text{ bar}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$ .

Carbón	Area superficial (m <sup>2</sup> /g)	Disminución del área superficial (%)	Volumen de microporos* (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen de mesoporos** (cm <sup>3</sup> /g)	% O
L27	560	70	0.23	0.04	nd
S23	45	96	0.02	0.006	9.6
C1	85	93	0.04	0.09	nd

\* calculado según el modelo de Horvath-Kawazoe, \*\* calculado según el método de Barret-Joyner-Halenda

A partir de los resultados anteriores podría pensarse que la mesoporosidad inicial del AC parece ser un factor importante para evitar la pérdida de la eficiencia de los catalizadores ya que las macromoléculas formadas van a obstruir en primera instancia los microporos si su tamaño lo permite. No obstante se observa que al final de los 5 ciclos de oxidación el AC C1 posee más volumen de mesoporos que el AC L27 y sin embargo su eficiencia en el tiempo es menor que la de este último. Baricot (2008), plantea en su trabajo que la mesoporosidad inicial de un AC no es un factor decisivo que contribuya a su actividad catalítica.

Un factor que podría contribuir a la conservación del área superficial del AC L27 es su mayor contenido de grupos ácidos que según Tessmer et al. (1997) actúan como inhibidores de las reacciones de acoplamiento oxidativo, responsables de la formación de macromoléculas que obstruyen los poros del carbón.

Por otro lado, el aumento en el contenido de oxígeno del AC S23, después de los cinco ciclos de oxidación podría indicar tanto el cambio de los grupos químicos originales presentes en la superficie del AC (comparar con tabla 3.3) como el posible depósito de macromoléculas que contienen oxígeno en su estructura.

Los resultados del análisis termogravimétrico (tabla 3.12) indican que la pérdida en peso de los ACs cuando éstos se someten a temperaturas entre 200 y 700 aumenta entre 2 y 3 veces respecto al AC virgen, lo que indica la formación de productos adsorbidos irreversiblemente sobre el AC (termogramas en el anexo 23).

Tabla 3.12. Análisis termogravimétrico. Pérdida en peso entre 200 y 700°C de los ACs vírgenes y reusados durante cinco ciclos de oxidación.

Carbón	Pérdida en peso ACs vírgenes (%)	Pérdida en peso ACs usados (%)
L27	16.1	28.2
S23	4.2	12.4
C1	6.6	16.0

A partir de los resultados del presente trabajo puede concluirse que la disminución de la eficiencia de los ACs durante la CWAO es una consecuencia del bloqueo de los microporos debido a la formación de macromoléculas resultantes de reacciones de acoplamiento oxidativo y que son adsorbidas irreversiblemente y a los cambios de las propiedades químicas de la superficie del AC. Otros autores han encontrado que esta pérdida de la eficiencia en los ACs está relacionada con la combustión parcial del AC (Fortuny et al., 1998).

Por otro lado, es posible realizar una comparación entre la eficiencia de degradación del paracetamol obtenida en este trabajo y la de otras técnicas usadas con anterioridad. La ozonación de una disolución de paracetamol con una  $C_0$  de 0.0053 mol/L (0.0066 mol/L en este trabajo) es capaz de alcanzar un 100 % de conversión en solo 20 min. Sin embargo después de dos horas de reacción (pH=7) la oxidación total es sólo del 30 % (Andreozzi et al., 2003 b). Estos resultados son comparables con los obtenidos en este trabajo una vez que los ACs han sido reutilizados durante varios ciclos de oxidación. Por otro lado, Andreozzi et al. (2003 b) muestra que las técnicas de UV y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el tratamiento de una disolución de paracetamol con una  $C_0$  de 0.00001 mol/L (660 veces menos concentrada) pueden ser capaces de ofrecer un 100 % de conversión en solo 4 min y 1 min respectivamente. La oxidación total (COT) alcanza valores de 5 % para el UV en 4 min mientras asciende a 40 % para el UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el mismo tiempo. Estas últimas técnicas parecen prometedoras por el corto tiempo de tratamiento, sin embargo, los autores no reportan el uso de estos tratamientos para disoluciones más concentradas de paracetamol ni ofrecen elementos sobre la biodegradabilidad de los efluentes generados durante la oxidación.

### 3.3.3.4 Biodegradación e inhibición de los efluentes del proceso de oxidación.

Como se explicó en la revisión bibliográfica de esta tesis, el uso de la CWAO hasta la oxidación total a CO<sub>2</sub> y agua es un proceso prohibitivo debido a su alto costo por lo que se prefiere pensar en tratamientos combinados de oxidación catalítica, hasta un cierto grado, seguido por un proceso biológico. Por lo anterior, es muy importante que el efluente producido durante la oxidación catalítica

sea tóxico ni inhiba a los microorganismos presentes en el tratamiento biológico. A pesar de la cantidad de trabajos dedicados al uso de la CWAO solo unos pocos estudian la biodegradabilidad, toxicidad e inhibición de los efluentes producidos (Suárez-Ojeda et al., 2007 a,b,c; Rubalcaba et al., 2007, Suárez-Ojeda, 2006).

Aunque los ACs pierden paulatinamente su actividad catalítica, se decidió realizar un estudio de la actividad microbiana frente al efluente procedente del quinto ciclo de oxidación con el AC L27. En el ensayo respirométrico realizado se comparó la tasa de biodegradación y la inhibición de la disolución de partida, que contiene únicamente paracetamol, y la del efluente final después del proceso oxidativo, compuesta por una mezcla de paracetamol y los intermediarios formados durante la reacción de oxidación. Es importante señalar que teniendo en cuenta el volumen disponible del efluente del proceso oxidativo, su DQO y el volumen del respirómetro, la máxima concentración de DQO que pudo lograrse en el mismo fue de 98 mg/L. Para poder comparar el comportamiento de ambas disoluciones (antes y después de la oxidación) debió mantenerse constante la DQO en ambos ensayos lo que significa que se hace la comparación del efluente del proceso oxidativo con una disolución de paracetamol 20 veces menos concentrada que el afluente real del proceso (50 mg/L de paracetamol dentro del respirómetro). Los respirogramas correspondientes se muestran en la figura 3.16 y los datos de consumo de oxígeno aparecen en el anexo 24.

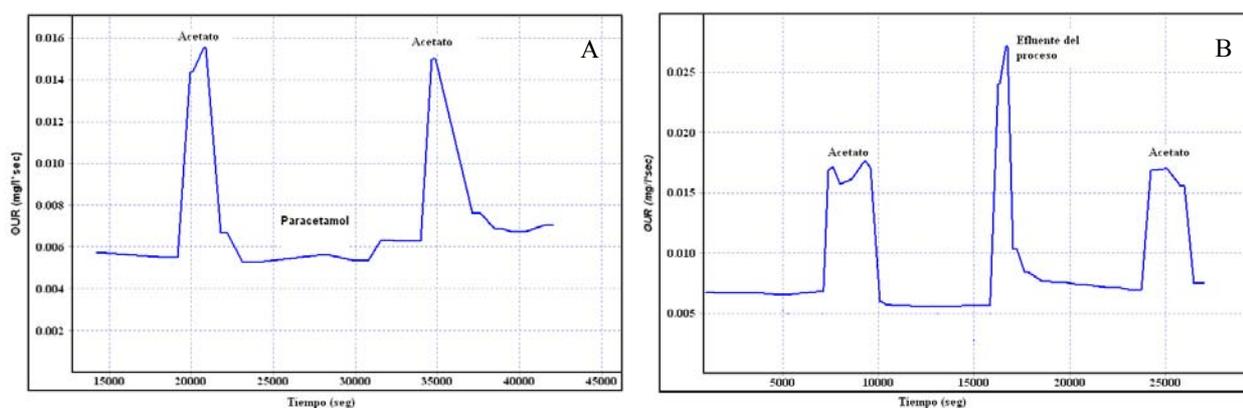


Figura 3.16. Pruebas respirométricas de la disolución modelo de paracetamol (A) y del efluente de la CWAO (B). Condiciones CWAO:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \text{ bar}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ , AC L27,  $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$ .

En la parte izquierda de la figura (A) podemos apreciar que cuando se añade la disolución que contiene únicamente paracetamol, la velocidad máxima de consumo de oxígeno durante la degradación del acetato no varía antes y después de la adición de la misma, lo que significa que este pulso de paracetamol (50 mg/L) no provoca inhibición en los microorganismos. No obstante, este resultado no

da una idea real de la inhibición provocada por el afluente real del proceso que posee una concentración de paracetamol de 1000 mg/L. Teniendo en cuenta los resultados presentados en el acápite 2.3.4 de esta tesis, donde una concentración de 200 mg/L de paracetamol provoca un 21 % de inhibición, podría esperarse que una disolución más concentrada de este fármaco provocara una mayor inhibición o incluso la muerte de los microorganismos presentes en un sistema biológico.

Por otro lado, el efluente del proceso oxidativo es mejor asimilado por los microorganismos (figura 3.16 B), observándose un pico característico correspondiente a la velocidad de consumo de oxígeno cuando los microorganismos degradan la mezcla de los intermediarios y productos de la reacción de oxidación. La tasa de biodegradación aumenta en este caso desde 10 (para la disolución de paracetamol) hasta un 85 % para el efluente (datos del oxígeno consumido en el anexo 24). Por otro lado, el efluente generado no provoca inhibición alguna a los microorganismos presentes en el respirómetro, no observándose ningún cambio en las velocidades máximas de consumo de oxígeno.

Teniendo en cuenta la estabilidad durante el proceso de oxidación del AC L27 y la biodegradabilidad del efluente del proceso, se decidió acometer los estudios en lecho fijo con este catalizador. Con el único objetivo de comparar el comportamiento de un AC mesoporoso/microporoso con uno que posee solamente microporos se decidió utilizar igualmente el AC S23.

#### ***3.3.4. Estudios preliminares del proceso secuencial adsorción-oxidación catalítica del paracetamol en carbón activado.***

Es importante recordar que el proceso ADOX es un proceso de adsorción seguido por un proceso de regeneración por oxidación del carbón, in situ, que degrada además los contaminantes presentes en el sistema en un lecho fijo.

La problemática esencial del proceso ADOX es el seguimiento del AC como adsorbente y como oxidante. En este sentido debe partirse de un AC nuevo y observar la duración de la etapa de adsorción (que va a disminuir en la medida que se acumulan productos pesados en la superficie del carbón) y de la etapa de oxidación (que aumentará para obtener la misma conversión si el AC está desactivado).

En el proceso secuencial la fase de adsorción se condujo hasta la saturación del lecho con el objetivo de poder calcular la eficiencia de regeneración del AC pero es importante señalar que la etapa de adsorción del proceso ADOX real terminaría cuando el agua a tratar sobrepase los límites permisibles de vertimiento. Para ambos ACs se realizaron dos ciclos de adsorción-oxidación y una tercera etapa de adsorción. Teniendo en cuenta la mayor capacidad de adsorción del AC S23 y su mayor densidad aparente (una masa en el lecho dos veces más grande para S23 para L27) se trabajó, en este caso, con una concentración de paracetamol de entrada de 2g/L de forma tal de poder lograr una rápida

saturación del lecho. A pesar de ello la saturación no pudo lograrse durante una jornada de trabajo y la saturación del lecho se realizó con paradas durante la noche. Este tiempo de parada permitió a la molécula de paracetamol difundir hacia los poros más pequeños del AC y por ende la curva de ruptura presenta discontinuidades en cada arrancada. Para el caso del AC L27 la concentración de alimentación fue de 1 g/L. Antes de cada etapa de oxidación, la temperatura del lecho se aumenta desde 25°C hasta 150°C bajo atmósfera de nitrógeno y la concentración inicial de la etapa de oxidación ( $C_{0,ox}$ ) se toma cuando el nitrógeno es remplazado por el aire enriquecido.

En la figura 3.17 pueden observarse las tres curvas de ruptura para cada uno de los ACs. La cantidad de paracetamol adsorbida fue determinada mediante el cálculo del área comprendida entre la curva de alimentación y la curva de ruptura utilizando la integración por el método de los trapecios.

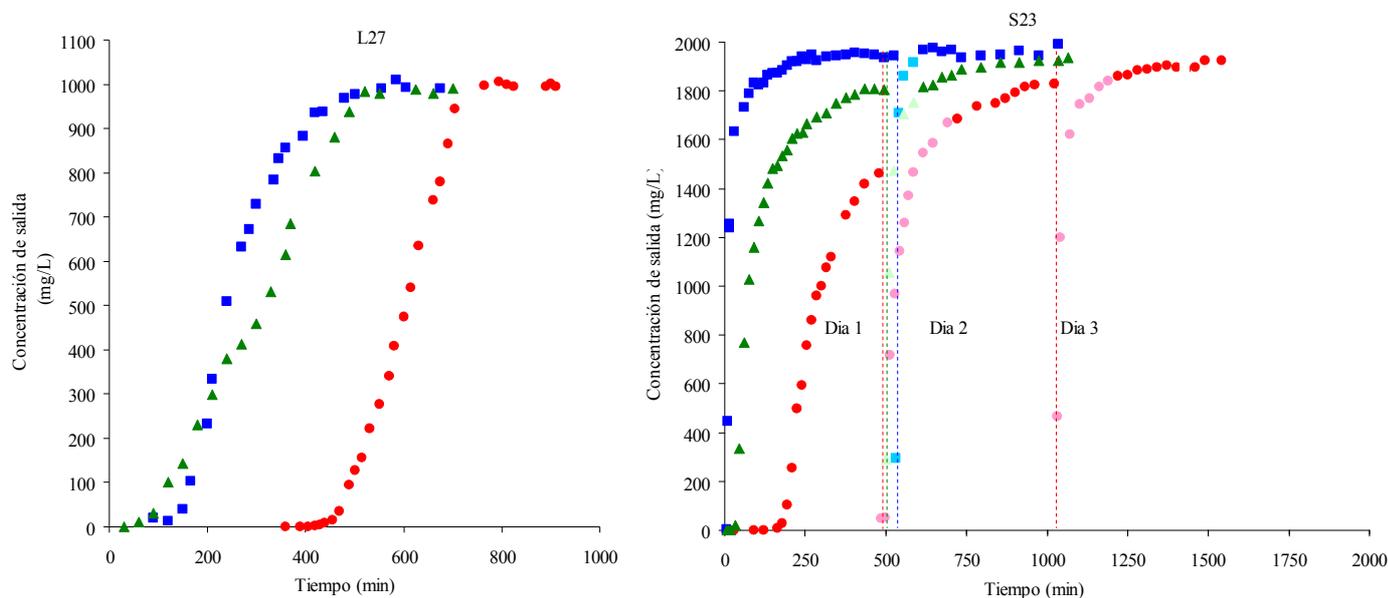


Figura 3.17. Fase de adsorción del paracetamol en un lecho fijo en los carbones L27 y S23. ● primera ruptura, ■ segunda ruptura, ▲ tercera ruptura. ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ , L27:  $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 168 \text{ g}$ ; S23:  $C_0 = 2000 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 340 \text{ g}$ ).

Para el AC L27 en la primera curva de ruptura la cantidad de paracetamol adsorbida fue de 385 mg/g, mientras que el uso del mejor modelo ajustado a las isothermas a 25°C (Redlich-Peterson) ofrece que para una  $C_e$  de 1000 mg/L la cantidad de paracetamol adsorbida debía ser de 325 mg/g. La segunda curva de ruptura muestra que después de 17 horas de oxidación (primer ciclo) sólo se obtiene un 43 % de su capacidad inicial de adsorción (166 mg/g) pero la tercera curva de ruptura muestra que después del segundo ciclo de oxidación la eficiencia de regeneración del AC permanece estable.

Respecto a la etapa de oxidación, en la figura 3.18 puede observarse que durante el primer ciclo de oxidación con el AC L27 se observa un rápido decrecimiento de la concentración de paracetamol y en solamente 4 horas se logra un 100 % de conversión. En el segundo ciclo de oxidación se observa que la velocidad inicial de reacción disminuye obteniéndose un 100 % de conversión dos horas más tarde que durante el primer ciclo (6 horas). Este resultado indica el cambio en las propiedades del AC.

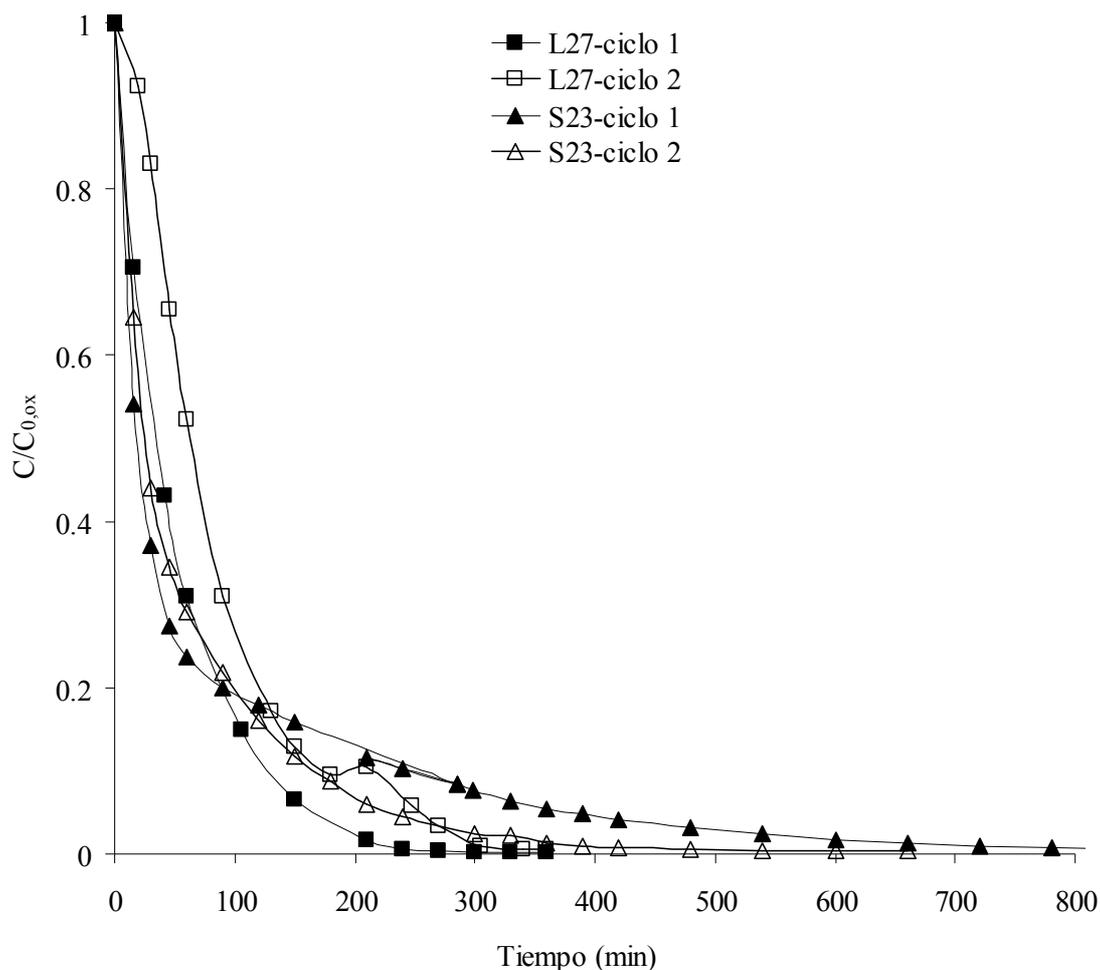


Figura 3.18. Evolución de la concentración de paracetamol durante la reutilización de los ACs L27 y S23 durante dos ciclos de oxidación en un lecho fijo. ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2 \text{ bar}$ , L27:  $C_{0,\text{ox}1} = 3753 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0,\text{ox}2} = 2024 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 168 \text{ g}$ , S23:  $C_{0,\text{ox}1} = 5884 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0,\text{ox}2} = 1009 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 340 \text{ g}$ ).

Un estudio de las propiedades estructurales y morfológicas de este carbón (tabla 3.13) al final de los dos ciclos de adsorción-oxidación demuestra que el área superficial BET disminuye en un 85 % así como el volumen de microporos (0.77 en el AC virgen) y el de mesoporos (0.48 en el AC virgen), siendo esta disminución más marcada para los microporos. Este resultado apunta hacia la obstrucción

de la estructura porosa de este carbón probablemente causada por la adsorción irreversible de las macromoléculas formadas por las reacciones de acoplamiento oxidativo. La ocurrencia de este tipo de reacciones se ha relacionado corrientemente con la existencia de una alta relación líquido/sólido, fundamentalmente en reactores batch, sin embargo Eftaxias et al. (2005) demuestran la ocurrencia de este fenómeno en un lecho fijo. El análisis elemental muestra una disminución del % C de 71 a 65 % lo que junto a los mayores porcentajes de O y N reflejan el cambio en los grupos de superficie del AC así como la existencia de moléculas adsorbidas sobre la superficie del AC.

Tabla 3.13. Análisis elemental y por adsorción de gases de los carbones L27 y S23 después de su utilización en la oxidación catalítica del paracetamol en el lecho fijo.

Carbón	%O	%C	%H	%N	%S	Total (%)	Area superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporos* (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen de mesoporos** (cm <sup>3</sup> /g)
L27	23.22	64.90	2.29	3.26	0.00	93.66	290	0.12	0.10
S23	8.84	78.63	1.14	2.48	0.00	91.08	155	0.06	0.01

\* calculado según el modelo de Horvath-Kawazoe, \*\* calculado según el método de Barret-Joyner-Halenda

En el caso del AC S23 la saturación del lecho (figura 3.17) no se alcanza tan fácilmente como con el AC L27, obteniéndose que solo el 75 % de la capacidad teórica (334 mg/g de 446 mg/g según Freundlich para  $C_e = 2000$  mg/L) se alcanza cuando la concentración de salida es el 95% de la concentración inicial. Por otro lado, después de 14 horas de oxidación (primer ciclo de oxidación), este carbón pierde el 87 % de su capacidad de adsorción (57 % para L27). Con el objetivo de conocer si el tiempo de oxidación puede influir sobre la capacidad de adsorción del AC, la segunda oxidación se realizó durante 30 h, a diferencia de la primera oxidación que solo duró 14 h, obteniéndose que la capacidad de adsorción en la tercera curva de ruptura aumentó desde un 13 % en la segunda ruptura hasta un 39 % (figura 3.17).

Respecto a la oxidación con el AC S23 (figura 3.18), durante el primer ciclo de oxidación se observa una mayor velocidad inicial de degradación respecto al L27, sin embargo la conversión total se logra solamente después de 12 horas. Este resultado está en concordancia con los obtenidos en el reactor autoclave donde el AC L27 fue menos eficiente durante la primera oxidación pero produjo mejores resultados después de cinco ciclos de oxidación (figura 3.15). La pérdida del área superficial y del volumen de micro y mesoporos fue más marcada en este AC que en el L27. Todos estos resultados

apuntan a la conveniencia de utilizar durante la CWAO, ACs que posean mesoporos en su estructura y grupos ácidos en su superficie.

Por otro lado, la determinación de la DQO del efluente resultante de la oxidación en el lecho fijo para ambos catalizadores, se muestra en la figura 3.19 y 3.20.

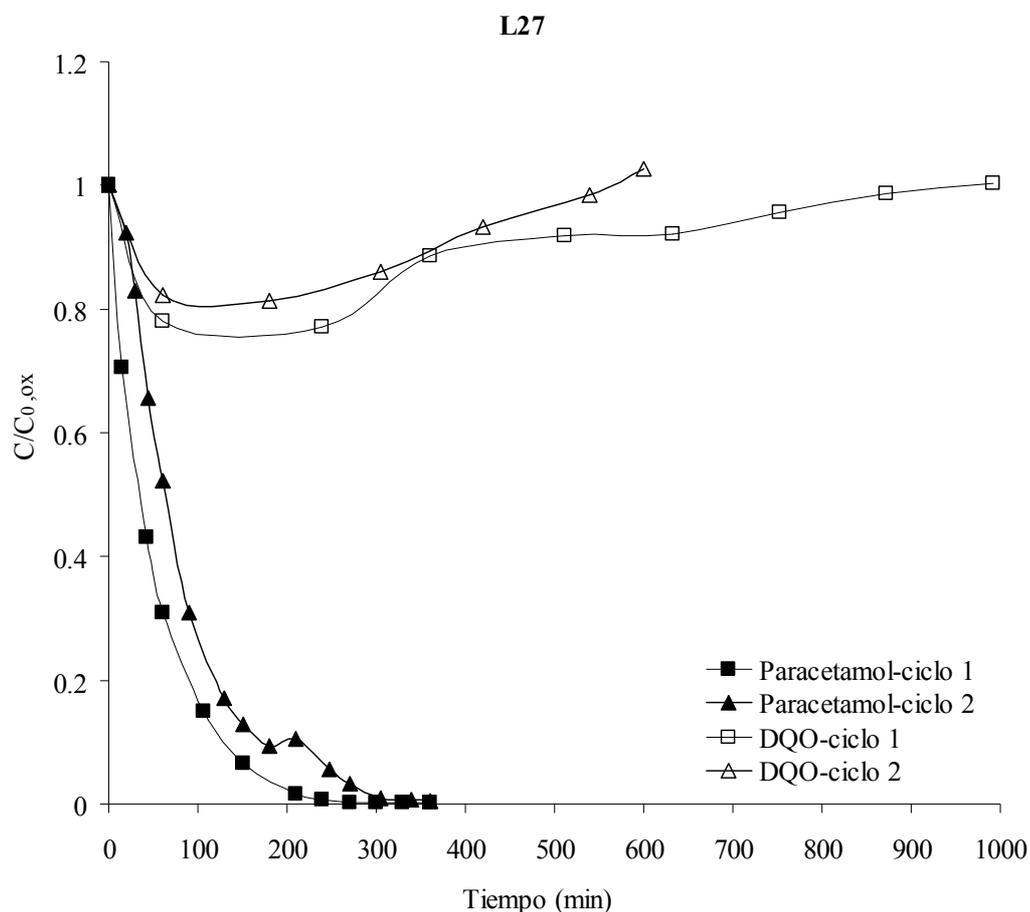


Figura 3.19. Evolución de la concentración de paracetamol y la DQO durante dos ciclos de oxidación en un lecho fijo con el AC L27. (T = 150°C, P<sub>O2</sub> = 3.2 bar, DQO<sub>0,ox1</sub> = 9832 mg/L, DQO<sub>0,ox2</sub> = 8343 mg/L, m<sub>cat</sub> = 168 g)

Como puede observarse, para ambos ACs, después de una disminución inicial de la DQO, se observa un aumento de la misma que comienza justamente cuando en el sistema la cantidad de paracetamol comienza a agotarse. En nuestra opinión este comportamiento obedece a la lenta desorción de los intermediarios de reacción. Debería esperarse que una vez desorbidos todos los intermediarios de reacción (adsorbidos reversiblemente), la DQO comenzara a disminuir paulatinamente pero bajo las condiciones utilizadas en este estudio este punto no llegó a alcanzarse. Es bueno destacar el hecho que aunque la DQO aumenta y se alcanzan valores de DQO elevados, estos nunca llegan a alcanzar el valor

de DQO correspondiente a la cantidad de paracetamol presente en el sistema en el primer ciclo. La cantidad total de paracetamol inicialmente presente (en el líquido y adsorbida sobre el AC nuevo) representa una DQO de 131 g y 232 g para el L27 y S23 respectivamente.

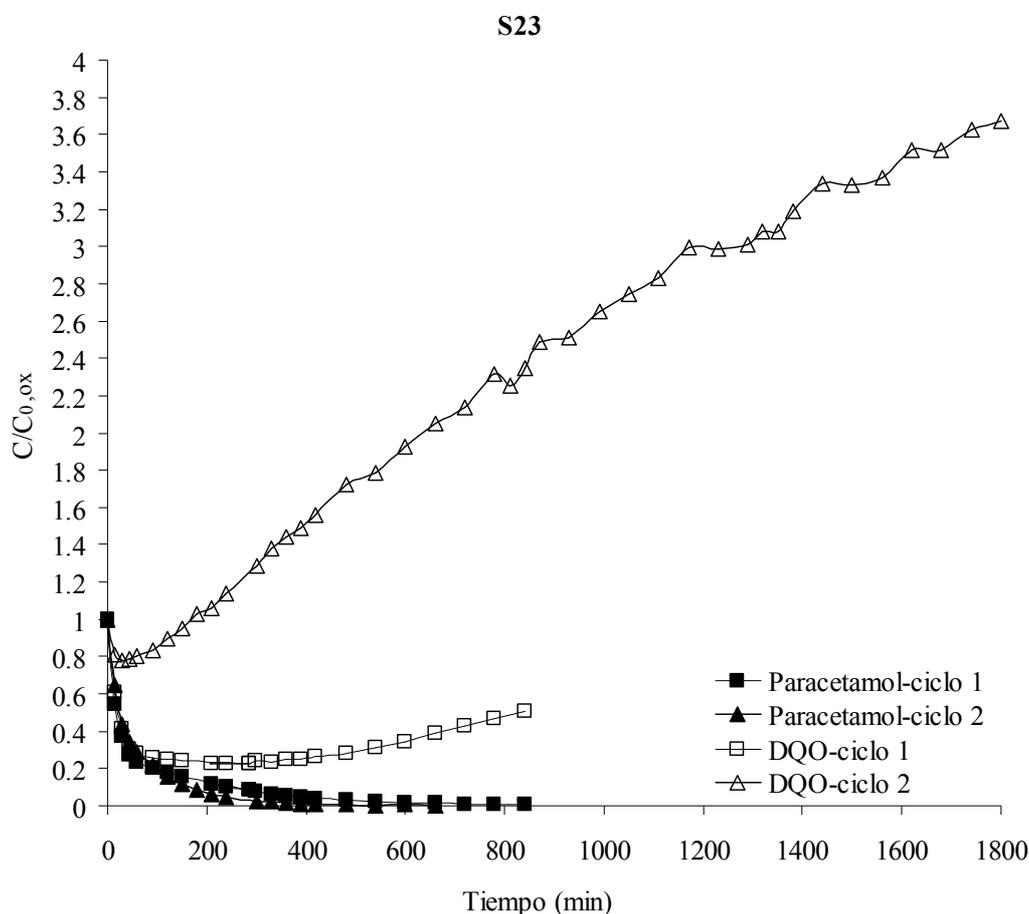


Figura 3.20. Evolución de la concentración de paracetamol y la DQO durante dos ciclos de oxidación en un lecho fijo con el AC S23. ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar,  $\text{DQO}_{0,ox1} = 11002$  mg/L,  $\text{DQO}_{0,ox2} = 1897$  mg/L,  $m_{\text{cat}} = 340$ ).

Estos resultados son los primeros pasos en el estudio de la regeneración catalítica de carbones saturados con paracetamol. Se continuará trabajando en la optimización del proceso en función de diferentes tipos de ACs y del resto de los parámetros operacionales. Igualmente se estudiará la factibilidad de este proceso en aguas residuales reales de la industria farmacéutica.

Respecto a la conveniencia del proceso ADOX es necesaria la búsqueda de una solución de compromiso que tenga en cuenta una mejor regeneración del carbón, por una parte y una duración de la etapa de oxidación que permita que el proceso sea rentable (costo de oxidación vs. eficiencia de regeneración). Para el AC S23, este óptimo corresponde a una duración de la oxidación que es superior

que en el caso del L27. Aunque en este breve estudio del uso del proceso ADOX en el tratamiento de aguas contaminadas con paracetamol existen diferencias entre los ciclos 1 y 2, tanto de adsorción como de oxidación, el trabajo de Manole (2007) demuestra la reproducibilidad de los ciclos adsorción-oxidación regenerativa cuando el carbón ha sido bastante utilizado, incluso las curvas de ruptura son muy similares después de ciclos de oxidación diferentes entre si.

### 3.4 Conclusiones

1.- Se estudiaron, por primera vez, las isothermas de adsorción de la levodopa sobre diferentes ACs así como las del paracetamol, con una alta capacidad de adsorción en todos los casos. El equilibrio de adsorción se ajustó por distintos modelos. Los modelos de tres parámetros ofrecieron menores RSS, SEE y valores de AICc aunque con amplios intervalos de confianza para el parámetro K.

2.- Tanto los resultados de la caracterización (física y química) de los ACs, así como las isothermas de adsorción demuestran que no existe una relación simple entre las propiedades estructurales de un AC y su capacidad de adsorción y que los grupos funcionales presentes en la superficie del AC juegan un papel fundamental. En este sentido, el AC L27, a pesar de su mayor área superficial, ofreció la menor capacidad de adsorción para ambos fármacos debido a la influencia negativa de los grupos ácidos presentes en su superficie. Estos resultados demuestran la importancia de la caracterización de la química de la superficie del carbón cuando estos van a ser utilizados como adsorbentes. La adsorción sobre AC es una solución efectiva para la remediación de aguas contaminadas con levodopa y paracetamol. El AC obtenido en Cuba muestra excelentes cualidades como adsorbente, sin embargo el problema de la regeneración de estos ACs continua siendo una limitación para su aplicación a gran escala.

3.- Respecto a la CWAO del paracetamol y la levodopa se demostró que la levodopa es un fármaco sensible a la temperatura y que incluso sin la presencia del catalizador (WAO) a  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar, y  $C_0 = 1000$  mg/L, pueden alcanzarse valores de eficiencia de remoción del 100 % y una disminución de la DQO de hasta un 63 %. Para el paracetamol, bajo las mismas condiciones, solo se logró un 12 % de disminución de la concentración del fármaco y un 3 % de disminución de la DQO por lo que es indispensable el uso del catalizador en este caso.

4.- La CWAO del paracetamol en el reactor discontinuo a  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar, y  $C_0 = 1000$  mg/L demostró que los grupos químicos presentes en la superficie del AC no solo juegan un papel importante en la adsorción sino también en la eficiencia del proceso durante el primer ciclo de oxidación, resultando el AC L27 el menos eficiente durante la primera corrida. Sin embargo el AC L27 es el más

estable después de cinco ciclos de oxidación demostrando la influencia positiva de la presencia de mesoporos y de la presencia de grupos ácidos en la superficie del AC en su eficiencia a largo plazo.

5.- Los análisis respirométricos del efluente generado durante el proceso de CWAO demostraron una tasa de biodegradación del 85 % y la ausencia de inhibición para los microorganismos presentes en un lodo activado.

6.- Teniendo en cuenta que el medio para descontaminar del proceso ADOX es su fase de adsorción, en el caso de disoluciones de paracetamol, su uso sería muy limitado por cuanto la duración de esta etapa sería extremadamente corta, con este tamaño de lecho, en relación con los altos tiempos de oxidación requeridos para poder regenerar el AC. Es necesario también añadir que este tiempo en el presente estudio está sobredimensionado debido a la saturación total del lecho. Convendría entonces estudiar bajo que condiciones de tipo de contaminante (algunos no desactivan el AC de la misma manera que el paracetamol), de concentraciones, de tasa de regeneración por oxidación y de tamaño de lecho, este proceso podría ser rentable.

## ***CONCLUSIONES GENERALES***

1. El estudio, por primera vez, de la degradación sonoquímica de disoluciones modelos de levodopa y paracetamol demostró que el mecanismo fundamental de degradación de ambos compuestos es la reacción con los radicales hidroxilos en la interfase entre la burbuja de cavitación y la fase líquida. La degradación de ambos compuestos obedeció a una cinética de pseudo primer orden y la concentración inicial del contaminante produjo una influencia negativa en el porcentaje de remoción de los fármacos y en el grado de mineralización. La baja remoción de la DQO, incluso después de largos tiempos de sonicación, evidenció que el paso limitante en el proceso de sonólisis es la oxidación de los intermediarios de reacción. Se comprobó el carácter inhibitorio que poseen las disoluciones de ambos fármacos a concentraciones de 200 mg/L. Los análisis de DBO demostraron que la biodegradabilidad de los efluentes de la sono-oxidación del paracetamol no mejora con respecto a la disolución inicial y los resultantes de la sono-oxidación de la levodopa son aun menos biodegradables que la disolución inicial. Los largos tiempos de sonicación y los resultados obtenidos de la biodegradabilidad y la inhibición de los efluentes del proceso no permiten, en las condiciones actuales, recomendar este proceso como una alternativa eficiente en el tratamiento de estos productos.
2. Se demostró la eficiencia de dos carbones comerciales y de un carbón activado obtenido a partir de materias primas cubanas, en la adsorción de la levodopa y el paracetamol. Se comprobó que los grupos químicos presentes en la superficie del carbón activado juegan un papel importante en el proceso de adsorción de la levodopa y el paracetamol.
3. El estudio, por primera vez, de la descontaminación de disoluciones de paracetamol por CWAO demostró la conveniencia del uso de carbones activados con alta relación volumen de mesoporos/volumen de microporos para el tratamiento del paracetamol así como la importancia de los grupos ácidos cuando se quiere una eficiencia del AC a mas largo plazo. El efluente resultante del proceso de oxidación catalítica no produjo inhibición a los microorganismos de un lodo activado y es mejor asimilado que la disolución inicial. La levodopa, por su parte, es un fármaco termolábil y sin la presencia del catalizador a  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 3.2\text{ bar}$ , y  $C_0 = 1000\text{ mg/L}$ , pudieron alcanzarse valores de eficiencia de remoción del 100 % y una disminución importante de la DQO.
4. La pérdida importante de la capacidad de adsorción de los ACs durante las reacciones de oxidación reduce las potencialidades del proceso ADOX para tratar efluentes que contengan paracetamol a la escala estudiada. Este proceso puede orientarse hacia el tratamiento de contaminantes que no desactiven el AC en cuyo caso es necesario trabajar con ACs que posean mesoporos y grupos ácidos en su superficie para lograr mayor estabilidad en la eficiencia del AC a largo plazo.

***REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

- Adewuyi, Y., 2005. Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environ. Sci. Technol.* 39 (10), 3409-3420.
- Aguilar, C., Garcia, R., Soto-Garrido, G., Arriagada, R., 2003. Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon. *Appl. Catal. B-Environ.* 46, 229-237.
- Akaike, H., 1974. A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control* 19 (6), 716-723.
- Akmehmet, I., Otker, 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.
- Akyurtlu, J.F.A.; Akyurtlu, A.; Kovenklioglu, S., 1998. Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions. *Catalysis. Today* 40, 343-352.
- Al-Ahmad, A., Kummerer K., 2001. Biodegradation and Toxicity of the Antineoplastics Mitoxantron Hydrochloride and Treosulfane in the Closed Bottle Test. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 704-711.
- Alaton, I., Caglayan, A. E., 2006. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. *Ecotox. Environ. Safe.* 63, 131-140.
- Alaton, I., Dogruel, S., 2004. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater. B.* 112, 105-113.
- Alaton, I., Dogruel, S., Baykal, E., Gerone, G., 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *J. Environ. Manage.* 73, 155-163.
- Al-Rifai, J., Gabelish, C., Schafer, A., 2007. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* 69, 803-815.
- Alvarez, P.M.; McLurgh, D.; Plucinski, P., 2002. Copper Oxide Mounted on Activated Carbon as Catalyst for Wet Air Oxidation of Aqueous Phenol. 2. Catalyst Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2153-2158.
- Amin, M., Zilles, J., Greiner, J., Charbonneau, S., Raskin, L., Morgenroth, E., 2006. Influence of the Antibiotic Erythromycin on Anaerobic Treatment of a Pharmaceutical Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3971-3977.
- An, W., Qinglin, Z., Ma, Y., Chuang, K. T., 2001. Pd-based catalysts for catalytic wet oxidation of combined Kraft pulp mill effluents in a trickle bed reactor. *Catal. Today.* 64, 289-296.

- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal.Today* 53 (1), 51-59.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Radovnikovic, A., 2003 a. Ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *J. Hazard. Mater. B.* 103, 233-246.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D., 2003 b. 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.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Nicklas, P., 2003 c. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *J. Hazard. Mater.* 122, 243-250.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Lo Giudice, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2006. Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation. *Water Res.* 40, 630-638.
- Ann, P., 2001. Effects of activated carbon surface chemistry and pore Structure on the adsorption of methyl tertiary-butyl Ether and trichloroethene from natural water. Tesis para optar al Grado de Master en Ciencia. Department of Civil Engineering. North Carolina State University.
- Ashokkumar, M., Niblett, T., Tantiongco, L., Grieser, F., 2003. Sonochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in aqueous solutions. *Aust. J. Chem.* 56 (10), 1045-1049.
- Atanassova, D., Kefalas, P., Petrakis, C., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., Psillakis, E., 2005. Sonochemical reduction of the antioxidant activity of olive mill wastewater. *Environ. Int.* 31, 281-287.
- Baricot, M., 2008. Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química. Universitat Rovira i Virgili. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química. España, 118 p.
- Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380.
- Barron, E., Deborde, M., Rabouan, S., Mazellier, P., Legube, B., 2006. Kinetic and mechanistic investigations of progesterone reaction with ozone. *Water Res.* 40, 2181-2189.
- Barton, S., Evans, M., Halliop, E., MacDonald, J., 1997. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon* 35(9), 1361-1366.

- Bedner, M., Maccrehan, 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.
- Bejorklund, K., 2005. Human antibiotics in sewage treatment plant effluents, recipient waters and sediments, [http://www.chem.umu.se/Karin\\_Bjorklund.pdf](http://www.chem.umu.se/Karin_Bjorklund.pdf).
- Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., Della Rocca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., Naddeo, V., Meric, S., 2007. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination* 215, 166-176.
- Belkacemi, K., Larachi, F., Hamoudi, S., Turcotte, G., Sayari, A., 1999. Inhibition and Deactivation Effects in Catalytic Wet Oxidation of High-Strength Alcohol-Distillery Liquors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2268-2274.
- Bhargava, S. K., Tardio J., Prasad, J., Cogger, K., Akolekar, D., Grocott, S., 2006. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1221-1258.
- Boehm, H.P., Voll, M., 1970. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff – I. Adsorption von Säuren. *Carbon* 8, 227-240.
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32 (5), 759-769.
- Bound, J.P., Voulvoulis, N., 2006. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Res.* 40, 2885-2892.
- Boxall, A., 2004. The environmental side effects of medication. How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health?. *EMBO reports* 5 (12).
- Bremner, D., Di Carlo, S., Chakinala, A., Cravotto, G., 2008. Mineralization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynamic cavitation in conjunction with the advanced Fenton process. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 416-419.
- Brüggemann, H., Köser, H., Meyer, E., Nguyen, T. H., 2003. Sonolytic debromination of amroxol process wastewater. *Water Research* 37, 674–680.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-325.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S., Teller, E. , 1940. "A theory of the van der Waals adsorption of gases". *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732.

- Buser, H.R., Muller, M.D., 1998. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various swiss lakes and in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1), 188-192.
- Canonica, S., Meunier, L., Von Gunten, U., 2008. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res* 42, 121-128.
- Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Estevão Candeias, A.J., Prates Ramalho, J.P., 1995. Numerical simulation of surface ionisation and specific adsorption on a two-site model of a carbon surface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91(14), 2179-2184.
- Chakinala, A. G., Gogate, P. R., Burgess, A. E., Bremner, D. H., 2008. Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process. *Ultrason. Sonochem.* 15, 49-54.
- Chelliapan, S., Wilby, T., Sallis, P.J., 2006. Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Res.* 40, 507-516.
- Chen, J.R., Xu, X.W., Lee, A.S. Yen, T.F., 1990. *Environ. Tech.* 11 829.
- Chen, G., Lei, L., Yue, P.-L., 1999. Wet Oxidation of High-Concentration Reactive Dyes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (5), 1837-1843.
- Chen, I.P., Lin, S.S., Wang, C.H., Chang, L., Chang, J.S., 2004. Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol. *Appl. Catal. B* 50, 49-58.
- Cleuvers, M., 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol. Lett.* 142 (3), 185-194.
- Cleuvers, M., 2004. Mixture Toxicity of the Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen, and Acetylsalicylic Acid. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 59 (3), 309-315.
- Commenges, N., Gonze, E., Gonthier, Y., Bernis, A., 2000. Ultrasonic Treatment Applied to Industrial Wastewater: A Difficult Undertaking. Presentado en Euro Society of Sonochemistry meeting-7, Toulouse, Francia, Mayo 2000.
- Coughlin, R.W., Ezra, F.S., 1968. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2 (4), 291-297.
- Conseil Fédéral Suisse (1998). Ordonnance sur la protection des eaux usées (Oeaux) 814.201.
- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbons – A critical review. *Chemosphere* 58 (8), 1049-1070.

- Danchaivijitr, S., Wongchanapai, W., Assanasen, S., Jintanothaitavorn, D., 2005. Microbial and heavy metal contamination of treated hospital wastewater in Thailand. *J Med Assoc Thai* 88 (10), S59-64. <http://www.medassocthai.org/journal>.
- Daughton C.G., 2003 a. Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing the deposition whilst promoting human health. I. Rationale for and avenues toward a green pharmacy. *Environ Health Perspect* 111, 757-774.
- Daughton C.G., 2003 b. Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing the deposition whilst promoting human health. II. Drug disposal, waste reduction and future directions. *Environ Health Perspect* 111, 775-785.
- David, B., Lhote, M., Faure, V., Boule, P., 1998. Ultrasonic and photochemical degradation of chloroprotham and 3-chloroaniline in aqueous solution. *Water Res.*32 (8), 2451.
- Delmas, H., Wilhelm, A.M., Polaert, I, Fabregat, A., Stüber, F., Font, J., 2002. Sequential process of adsorption and catalytic oxidation on activated carbon for (pre)treatment of water polluted by non-biodegradable organic products, FRXXBL FR 2826356 A1 20021227.
- Derylo-Marczewska, A., Swiatkowski, A., Biniak, S., Walczyk, M., 2008. Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 327 (1-3), 1-8.
- Dhale, A. D.; Mahajani, V. V., 2000. Treatment of distillery waste after bio-gas generation: wet oxidation. *Indian J. Chem. Technol.* 7 (1), 11.
- Doll, T., Frimmel, F., 2004. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO<sub>2</sub> materials. Determination of intermediates and reaction pathways. *Water Res.* 38, 955-964.
- Doll, T., Frimmel, F., 2005. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Res.* 39, 403-411.
- Drugs.com, <http://www.drugs.com/MMX/Levodopa.html>.
- EC, 2001. Decition N° 2455/2001/EC of the European Parliament and the Council of 20 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 20/60/EC. *Official Journal of the European Communities*, 15.12.2001.L331, 1-5.
- ECC, 1991. Directive 91/271/EEC. Concerning to urban waste-water treatment. *Official Journal of the European Communities*, 30.05.1991.L135, 40-50.

- Eftaxias, A., 2002. Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol in a Trickle Bed Reactor: Kinetics and Reactor Modelling. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química. Universitat Rovira i Virgili. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química. España, 196 p.
- Eftaxias, A., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A., Stuber, F., 2005. Kinetics of phenol oxidation in a trickle bed reactor over active carbon catalyst. *J. Chem. Technol. Biot.* 80, 677-687.
- Eftaxias, A., Font, J., Fortuna, A., Fabregat, A., Stuber, F., 2006. Catalytic wet air oxidation of phenol over active carbon catalyst. Global kinetic modelling using simulated annealing. *Appl. Catal., B*, 67, 12-23.
- Emery, R., Papadakia, M., Freitas dos Santos, L., Mantzavinos, D., 2005. Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. *Environ. Int.* 31, 207– 211.
- Farré, M., Franch, M., Ayllón, J., Peral A., 2007. Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant herbicides by means of photocatalytic ozonation. *Desalination* 211, 22-33.
- Fent, K., Weston, A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122-159.
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Orfas, J. J. M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379-1389.
- Fortuny, A., Font, J., Fabregat, A., 1998. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 19, 165-173.
- Francony, F., Petrier, C., 1996. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. *Ultrason. Sonochem.* 3, S77.
- Franz, M., Arafat, H., Pinto, N., 2000. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon* 38, 1807-1819.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. *Z. Phys. Chimie*, 57A, 384-470.
- Fu, H., Suri, R., Chimchirian, R., Helmig, E., Constable, R., 2007. Ultrasound-induced destruction of low levels of estrogen hormones in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5869-5874.
- Fukuhara, T., Iwasaki, S., Kawashima, M., Shinohara, O., Abe, I., 2006. Adsorbability of estrone and 17 $\beta$  estradiol in water onto activated carbon. *Water Res.* 40, 241-248.
- García, V., 2006. Wet oxidation processes for Water pollution remediation. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química. Universitat de Barcelona. Facultat de Química. Departament de Enginyeria Química. Barcelona, España, 298 p.

- Garten, V., Weiss, D., 1957. A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons II. The chromene-carbonium couple in carbon. *Austr. J. Chem.* 10, 309-328.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. 1987. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone-Sci.Eng.* 9 (4), 335-352.
- Göbel A, Thomsen A, McArdell CS, Alder AC, Giger W, Theiß N, Löffler D, Ternes, TA, 2005. Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *J. Chromatogr. A* 1085, 179-189.
- Goel, M., Hongqiang, H., Mujumdar, A., Bhowmick, M., 2004. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study *Water Research* 38(19), 4247-4261.
- Gogate, P.R., Shirgaonkar, I.Z., Sivakumar, M., Senthilkumar, P., Vichare, N.P., Pandit, A.B., 2001. Cavitation Reactors: Efficiency Assessment Using a Model Reaction. *AIChE J.* 47 (11), 2526-2538.
- Gogate, P.R., 2002. Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. *Adv. Environ. Res.* 6, 335-358.
- Gogate, P.R., Mujumdar, S., Pandit, A.B., 2003. Sonochemical reactors for waste water treatment: comparison using formic acid degradation as a model reaction. *Adv. Environ. Res.* 7, 283-299.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004 a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8, 501-551.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004 b. Sonochemical reactors: scale up aspects. *Ultrason. Sonochem.* 11, 105-117.
- Gogate, P.R., 2008 a. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chem. Eng. Process.* 47, 515-527.
- Gogate, P. R., 2008 b. 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.* 15, 1-15.
- Goi, A., 2005. Advanced Oxidation Processes for Water Purification and Soil Remediation. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias. Tallinn University of Technology, ISSN 1406-4774, ISBN 9985-59-534-3, 83 p.
- Gómez, J., Petrovic, M., Fernández-Alba, A., 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. *J. Chromatogr. A* 1114, 224-233.

- Gonzales, J. F., Encinar, J.M., Ramiro, A., Sabio, E., 2002. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1344-1351.
- Gonze, E., Fourel, L., Gonthier, Y., Boldo, P., Bernis, A., 1999. Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity. *Chem. Eng. J.* 73, 93.
- Gonze, E., Commenges, N. Gonthier, Y., Bernis, A., 2003. High frequency ultrasound as a pre- or a post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment. *Chem. Eng. J.* 92, 215-225.
- Granberg, R., Rasmuson, C., 1999. Solubility of Paracetamol in Pure Solvents. *J. Chem. Eng. Data* 44, 1391-1395.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, New York.
- Guan-Sajonz, H.; Guiochon, G.; Davis, E.; Gulakowski, K.; Smith, D.W., 1997. Study of the physico-chemical properties of some packing materials III. Pore size and surface area distribution. *J. Chromatogr. A*, 773, 33-51.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P., Ingerslev, F., Holten, H., Jorgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review. *Chemosphere* 36 (2), 357-393.
- Hao, H., Wu, M., Chen, Y., Yin, Y., Lu, Z., 2003. Cavitation-induced pyrolysis of toxic chlorophenol by high frequency ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 40, 413-417.
- Harder, B., 2003. Extracting estrogens. *Science News* 164 (5), 67-68.
- Hartmann, J., Bartels, P., Mau, U., Witter, M., Tumpling, W, Hofmann, J., Nietzschmann, E., 2008. Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere* 70, 453-461.
- Heberer Thomas y Stan, H. J., 1997. Determination of clofibric acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river, and drinking water. *Int. J. Environ. An. Ch.* 67, 113-124.
- Higashi, K.; Kawahara, A.; Murakami, Y.; Wakida, S.; Yamane, M.; Takeda, S., 1992. Decomposition of nitrophenol by wet oxidation in the presence of noble metal catalysts. *Kankyo Gijutsu*, 21 (11), 689.
- Hignite, C., Azarnoff, D.L., 1977. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic acid in sewage water effluent. *Life. Sci.* 20 (2), 337-341.
- Hocevar, S., Krasovec, U.O., Orel, B., Arico, A.S., Kim, H., 2000. CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. B* 28, 113-125.
- Huber, M., Canonica, S., Youngpark, G., Gunten, U.V., 2003. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1016-1024.

- Hung, H-M., Hoffmann, M.R., 1999. Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of chlorinated hydrocarbons: frequency effects. *J. Phys. Chem. A* 103, 2734.
- Ince, N.H., Tezcanli, G., Belen, R.K., Apikyan, I.G., 2001. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Appl. Catal. B-Environ.* 29, 167-176.
- Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A., Sakakibara, M., 2006. A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 13, 313-320
- Instituto Nacional de Ecología, 1994. Norma Oficial Mexicana NOM-073-ECOL-1994, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias farmacéutica y farmoquímica.
- Jaroniec, M., Madey, R. 1988. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*. Elsevier: [□cheme□am](#),
- Jiang, Y., Pétrier, C., Waite, T., 2002. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.* 9, 163-168.
- Jones, O. A., Lester, J., Voulvoulis, N, 2005. Pharmaceuticals: A threat to drinking water?. [□cheme](#). *Biotechnol.* 23 (4), 164 -167.
- Jones, O.A., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res.* 36, 5013-5022.
- Joss, A., Zabczynski, S., Gobel, A., Hoffmann, B., Loffler, D., McArdell, C., Ternes, T., Thomsen, A., Siegrist, H., 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification [□cheme](#). *Water Res.* 40, 1686-1696.
- Jovanovic, D.S., 1969. Physical adsorption of gases. I. Isotherms for monolayer and multilayer adsorption *Kolloid Z* 235(1), 1203-1213.
- Kambia, N., Luyckx, M., Dine, T., Dupin-Spriet, T., Gressier, B., Brunet, C., 2006. Stability and compatibility of paracetamol injection admixed with ketoprofen. *Eur. J.Pharm. Sci.* 12 (4), 81 – 84.
- Kankkunen, T., 2002. Controlled transdermal drug delivery by iontophoresis and ion-exchange fiber. Academic Dissertation. Pharmaceutical Technology Division, Department of Pharmacy, University of Helsinki, Finland. ISBN 952-10-0314-6 (pdf, <http://ethesis.helsinki.fi>), 62 p.
- Kankkunen, T., Huupponen, I., Lahtinen, K., Sundell, M., Ekman, K., Kontturi, K., Hirvonen, J., 2002. Improved stability and release control of levodopa and metaraminol using ion-exchange fibers and transdermal iontophoresis. *Eur. J. Pharm. Sci.* 16, 273-280.

- Khan, A.R., Atallah, R., Al-Haddad, A., 1997. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *J. Colloid Interface Sci.* 194 (1), 154-165.
- King, E.F., Dutka, B.J., 1986. *Respirometric Techniques. In toxicity testing using microorganisms*, 1, 75-113. CRC Press, Florida.
- Kinney C.A., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Burkhardt, M.R., Werner, S.L., Cahill, J.D., Jorgensen, G.J., 2006. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environ Sci Technol* 40 (23), 7207-7215.
- Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., Mitome, H., 2003. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrason. Sonochem.* 10, 149-156.
- Kummerer, K. y Al-Ahmad, A., 1997. Biodegradability of the anti-tumour agents 5-fluorouracil, cytarabine and gemcitabine: impact of the chemical structure, and synergistic toxicity with hospital effluents. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 25, 166-172.
- Kummerer, K., Erbe, T., Gartscher, S., Brinker, L., 1998. AOX Emissions from hospitals in municipal wastewaters. *Chemosphere* 36 (11), 2437-2445.
- Kummerer, K. y Helmers, E., 2000. Hospitals as a source of Gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 573-577.
- Kummerer, K., 2001. 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.
- Kummerer, K., 2004. *Pharmaceuticals in the environment-Sources, fate, effects and risks.*
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (11), 2221-2295.
- Lara, G., Cuadrado, J., Pedro-Cuesta, J., Esteban, E., Jiménez, S., Gonzalez, S., 2005. Epidemiological assessment of levodopa use in Cuba: 1993–1998. *Pharmacoepidem Dr S* 14, 1-6.
- László, K., Podkościelny, P., Dabrowski, A., 2006. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 252 (16), 5752-5762.
- Lefebvre, X., 2008. *Fonctionnement de l'appareil SAPROMAT– application à l'estimation de la biodégradabilité.* INSAToulouse, Francia.
- Lei, L.; Hu, X.; Yue, P., 1998. Improved wet oxidation for the treatment of dyeing wastewater concentrate from membrane separation process. *Water Res.* 32 (9), 2753-2759.

- Leon, C., Solar, J., Calemma, V., Radovic, L., 1992. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 30(5), 797-811.
- Levec, J., 1990. Catalytic Oxidation of Toxic Organics in Aqueous Solution. *Appl. Catal.* 63, L1.
- Levec, J. y Pintar, A., 2007. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catal. Today.* 124, 172-184.
- Levenspiel, O., 1974. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Ed Pueblo y Educación.
- Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N., Kasai, E., 2008. Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent. *J. Mater Cycles Waste Manag.* 9, 47-55.
- Lifka, J., Ondruschka, B., Hofmann, J., 2003. Ethers as pollutants in groundwater: the role of reaction parameters during the aquasonolysis. *Eng. Life. Sci.* 3, 253-262
- Lin J.G., Chang, C.N., Wu, J.R., 1996. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Water Sci Technol* 33:75-81
- Lin, S.S.; Chang, D.J.; Wang, C.; Chen, C.C.; 2003. Catalytic wet oxidation of phenol by CeO<sub>2</sub> catalysts effect of reaction conditions. *Water Res.* 37, 793-800.
- Lishman, L. Smyth, S.A., Sarafin K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Lee B., Servos, M., Beland, M., Seto, P., 2006. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 367, 544-558
- Lu, Q., Sorial, G.A., 2007. The effect of functional groups on oligomerization of phenolics on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 148, 436-445.
- Manole, C., 2007. *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias. Institut National Polytechnique de Toulouse. Francia.
- Manole, C., Julcour-Lebigue, C., Wilhelm, A.M., Delmas, H., 2007. Catalytic Oxidation of 4-Hydroxybenzoic Acid on Activated Carbon in Batch Autoclave and Fixed-Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 8388-8396.
- Manousaki, E., Psillakis, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2004. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. *Water Res.* 38, 3751-3759.
- Marquart, D.W., 1963. An algorithm for least square estimation of non linear parameters. *J. Soc. Appl. Math.* 11, 431-441.

- Maugans, C.B., Ellis, C., 2002. Wet Air Oxidation: A Review of Commercial Sub-critical Hydrothermal Treatment. IT3'02 Conference, May, New Orleans, Louisiana
- Medical Products Agency, 2004. Environmental effects of pharmaceuticals, cosmetics and byproducts. Excerpts from the Report of Swedish Medical Products Agency regarding the environmental effects of pharmaceuticals. Sweden.
- Méndez, F., Torres, R., Pétrier, C., Espulgas, S., Jiménez, J., Pulgarin, C., 2008. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res.* (in press).
- Metcalf & Eddy, 1977. Tratamiento y depuración de las aguas residuales. Ed. Labor S. A. ISBN 84-335-6416-1.
- Mohee, R., 2005. Medical wastes characterisation in healthcare institutions in Mauritius. *Waste Manage.* 25, 575-581
- Montague, P., 2006. Drugs in the Water. *Rachel's Environment and Health Weekly* 614.
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42 (1), 83-94.
- Mormont, E., Laloux, P., 2002. Therapeutic trends for the treatment of Parkinson's disease (Stratégie thérapeutique dans le traitement initial de la maladie de parkinson). *Louvain Med.* 121: 93-99.
- Motulsky, H., Christopoulos, A., 2003. Fitting models to biological data using linear and non linear regression. A practical guide to curve fitting. GraphPad Software Inc., San Diego, CA.
- Nagata, Y., Nagakawa, M., Okuno, H., Mizukoshi, Y., Yim, B., Maeda, Y., 2000. Sonochemical degradation of chlorophenols in water. *Ultrason.Sonochem.* 7, 115
- Navarrete, R., Garcia, A., Rey, F., Espinola, A., Valenzuela, C., Navarrete, A., 2006. Interaction of xanthenes with activated carbon I. Kinetics of the adsorption process. *Appl. Surf. Sci.* 252, 6022-6025.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W.S., 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Nunoura, T., Lee, G.H., Matsumura, Y., Yamamoto, K., 2002. Modeling of supercritical water oxidation of phenol catalyzed by activated carbon. *Chem. Eng. Sci.* 57, 3061-3071.
- Oliviero, L., Barbier, J., Duprez, D., Guerrero-Ruiz, A., Bachiller-Baeza, B., Rodriguez-Ramos, I., 2000. Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. B* 25, 267-275.

- Okitsu, K., Iwasaki, K., Yobiko, Y., Bandow, H., Nishimura, R., Maeda, Y., 2005. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrason. Sonochem.* 12, 255-262.
- Ondruschka, B., Lifka, J., Hoffmann, J., 2000. Aquasonolysis of ether: Effect of frequency and acoustic power of ultrasound. *Chem. Eng. Technol.* 23, 588-592.
- Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q., 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. *Sci. Total Environ.* 397, 158-166.
- Pépin, J.M., 2006. Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement. Sherbrooke, Québec, Canada.
- Pérez-Estrada, L., A., Malato, S., Gernjak, W., Aguilera, A., Thurman, E., Ferrer, I., Fernández-Alba, A., 2005. Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (21), 8300-8306.
- Pérez-Estrada, L., A., Malato, S., Agüera A., Amadeo, R., Fernández-Alba, A., 2007. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs Identification of intermediate products and toxicity assessment. *Catal. Today* 129, 207-214.
- Peters, D., 2001. Sonolytic degradation of volatile pollutants in natural ground water: conclusions from a model study. *Ultrason. Sonochem.* 8, 221-226.
- Petrier, C., Casadonte, D., 2001. The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants. *Adv. Sonochem.* 6, 92-109.
- Pham Minh, D., Gallezot, P., Besson, M., 2007. Treatment of olive oil mill wastewater by catalytic wet air oxidation 3. Stability of supported ruthenium catalysts during oxidation of model pollutant p-hydroxybenzoic acid in batch and continuous reactors. *Appl. Catal-B Environ.* 75, 71-77.
- Pintar, A., Levec J., 1992. Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions 1. Kinetics of Phenol Oxidation. *J. Catal.* 135, 345-357.
- Polaert, I., Wilhelm, A.M., Delmas, H., 2002. Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-oxidation process on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.* 57, 1585-1590.
- Prasad, C. V. S.; Joshi, J. B., 1987. The kinetics of wet-air oxidation of black liquor. *Indian Chem. Eng.* 29 (4), 46-51.

- Prasad, J.; Tardio, J.; Akolekar, D. B.; Bhargava, S. K.; Grocott, S. C., 2004. Catalytic wet oxidation of stripped sour water from an oil-shale refining process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (20), 6363-6368.
- Price, G.J., Matthias, P., Lenz, E.J., 1994. The use of high power ultrasound for the destruction of aromatic compounds in aqueous solutions. *Trans. I Chem. E* 72 (Part B), 27.
- Qin, J., Zhang, Q., Chuang, K. T., 2001. Catalytic Wet Oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. *Appl. Catal., B*, 29, 115-123.
- Quesada, I, Julcour, C., Jáuregui, U., Wilhelm, A. M., Delmas, H., 2007. Adsorption of levodopa from aqueous solution on granular activated carbon. *Récents Progrès en Génie des Procédés* 96, ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France.
- Quesada, I, Jáuregui, U., Julcour, C., Wilhelm, A. M., Delmas, H., 2008. Factibilidad de la oxidación húmeda catalítica en carbones activados para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas contaminadas con paracetamol. *Contribución a la Educación y la Protección Ambiental.* 8, 232-242.
- Quintanilla, A., Menéndez, N., Tornero, J., Casas, J.A., Rodríguez, J.J., 2008. Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability. *Appl. Catal. B: Environ.* 81, 105-114.
- Radovic, L.R., Rodriguez-Reinoso, F., 1997. *Chem. Phys. Carbon* 25, 243.
- Raloff, J. 1998. Drugged Waters. *Science News* 153 (12), 187-189.
- Ranjit, P.J.D., Palanivelu, K., Lee, C.S., 2008. Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method. *Korean J. Chem. Eng.*, 25(1), 112-117.
- Redlich, O., Peterson, D.L.A., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024-1029.
- Rosenfeldt, E., Linden, K., 2004. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes *Environ. Sci. Technol.* 38, 5476-5483.
- Ratoarinoro, N., Contamine, F., Wilhelm, A.M., Berlan, J., Delmas, H., 1995. Power measurement in sonochemistry, *Ultrason. Sonochem.* 2 (1), S43-S47.
- Ricco, G., Tomei, C., Ramadori, R., Laera, G., 2004. Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox. *Water Res.* 38, 2103-2110.
- Rouessac, F., Rouessac, A., 1997. *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Masson, Paris.

- Rubalcaba, A., Suárez-Ojeda, M.E., Carrera, J., Font, J., Stüber, F., Bengoa, C., Fortuny, A., Fabregat, A., 2007. Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation. *Catal. Today* 124, 191-197.
- Sang, K., Jaeweon C., In, K., Brett, V., Shane, S., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 41, 1013-1021.
- Sangave, P. C., Pandit, A. B., 2004. Ultrasound pre-treatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater. *Ultrason. Sonochem.* 11, 197-203.
- Santiago, M., Stuber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Font, J., 2005. Modified activated carbon for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon* 43, 2134-2145.
- Santos, A., Yustos, P., Cordero, T., Gomis, S., Rodriguez, S., Garcia-Ochoa, F., 2005. Catalytic wet air oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization. *Catal. Today* 102-103, 213-218.
- Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Garcia-Ochoa, F., 2006. Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media. *Applied Catalysis B: Environmental* 65, 269-281.
- Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2007. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environ. Int.* 33, 596-601.
- Sarría Muñoz, V., 2003. Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Francia, 175 p.
- Shafiani, S., Malik, A., 2003. Tolerance of pesticides and antibiotic resistance in bacteria isolated from wastewater irrigated soil. *World J. Microbiol. Biotechn.* 19, 897-901.
- Shemer, H., Kunukcu, Y., Linden, K., 2006. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 63, 269-276.
- Sing, K.S.W, Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure Appl. Chem.* 57(4), 603-619.
- Singla, R., Grieser F., Ashokkumar M., 2009. Sonochemical degradation of martius yellow dye in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.* 16, 28-34.

- Spanjers H, Vanrolleghem P, Olsson G, Dold PL., 1998. *Respirometry on control of the activated sludge process: Principles*. IAWQ Scientific and Technical Reports.
- Spongberg, A., Witter, J., 2008. *Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio*. *Sci. Total Environ.* 397, 148-157.
- Stöhr, B., Boehm, H.P., Schlögl, R., 1991. *Enhancement of the Catalytic Activity of Activated Carbons in Oxidation Reactions by Thermal Treatment with Ammonia or Hydrogen Cyanide and Observation of Superoxide Species as a Possible Intermediate*. *Carbon* 29, 707-720.
- Stüber, F., Polaert, I., Delmas, H., Font, J., Fortuny, A., Fabregat, A., 2001. *Catalytic wet air oxidation of phenol using active carbon: performance of discontinuous and continuous reactors*. *J. Chem. Tech. Biotech.* 76, 743-751.
- Stüber, F., Font, J., Fortuny, A., Bengoa, C., Eftaxias, A., Fabregat, A., 2005. *Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater*. *Top. Catal.* 33 (1-4), 3-50.
- Stuer-Lauridsen, F., Birkved, M., Hansen, L.P., Holten, H.-C., Halling-Sorensen, B., 2000. *Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use*. *Chemosphere* 40, 783-793
- Suárez-Ojeda, M.E., Stüber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Carrera, J., Font, J., 2005. *Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst*. *Appl. Catal. B: Environ.* 58, 107-116.
- Suárez-Ojeda, M.E., 2006. *Catalytic wet air oxidation coupled with an aerobic biological treatment to deal with industrial wastewater*. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química. Universitat Rovira i Virgili. Escola Técnica Superior d'Enginyeria Química. España, 164 p.
- Suárez-Ojeda, M.E., Fabregat, A., Stüber, F., Fortuny, A., Carrera, J., Font, J., 2007 a. *Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: Temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement*. *Chem. Eng. J.* 132, 105-115.
- Suárez-Ojeda, M.E., Kim, J., Carrera, J., Metcalfe, I., Font, J., 2007 b. *Catalytic and non-catalytic wet air oxidation of sodium dodecylbenzene sulfonate: Kinetics and biodegradability enhancement*. *J. Hazard. Mater.* 144, 655-662.
- Suárez-Ojeda, M.E., Guisasola, A., Baeza, J., Fabregat, A., Stüber, F., Fortuny, A., Font, J., Carrera, J., 2007 c. *Integrated catalytic wet air oxidation and aerobic biological treatment in a municipal WWTP of a high-strength o-cresol wastewater*. *Chemosphere* 66, 2096-2105.

- Suri, R., Nayaka, M., Devaiah, U., Helmig, E., 2007. Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: Effect of power density, power intensity and reactor configuration. *J. Hazard. Mater.* 146, 472-478.
- Suwanprasop, S., 2005. Oxydation Catalytique en voie humide du phenol sur charbon actif. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química. Institute National Politechnique de Toulouse. 202p.
- Suwanprasop, S., Eftaxias, A., Stuber, F., Polaert, I., Julcour-Lebigue, C., Delmas, H., 2005. Scale up and modeling of fixed bed reactors for the catalytic phenol oxidation over adsorptive active carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9513-9523.
- Svitelska, G.V.; Gallios, G.P., Zouboulis, A.I., 2004. Sonochemical decomposition of natural polyphenolic compound (condensed tannin). *Chemosphere* 56, 981-987.
- Switch, 2007. Sustainable Water Management in the City of the Future. Integrated Project Global Change and Ecosystems. Deliverable D 4.1.2 R A Pharmaceutical compounds in environment - Pre-selection of representative compounds for laboratory degradation tests. Sixth Framework Programme 2002- 2006.
- Tamayo, H., Guillén, B., López, M., Zarragoitia, A., Romero, M., Pérez, D., Jáuregui, U., 2008. Gestión de residuales peligrosos en un grupo de instituciones de la Industria Farmacéutica. *Contribución a la Educación y la Protección Ambiental* 8, 79-84.
- Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot B., Eurin, J., Dinh, Q. T., Clément, M., Chevreuil, M., 2008. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci. Total Environ.* 393, 84-95.
- Taxe Wursch, A., 2005. Wastewaters: occurrence of pharmaceutical substances and genotoxicity. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química. Lausanne, 263 p.
- Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S., Balta, T., Ceribasi, Sanin, F., Dilek, F., Yetis, U., 2006. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J.Hazard. Mater.* B136, 258-265.
- Ternes, T.A., Joss, A., Siegrist, H., 2004. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 38, 393-398.
- Ternes, T.A., Joss, A., 2006. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management., IWA Publishing.

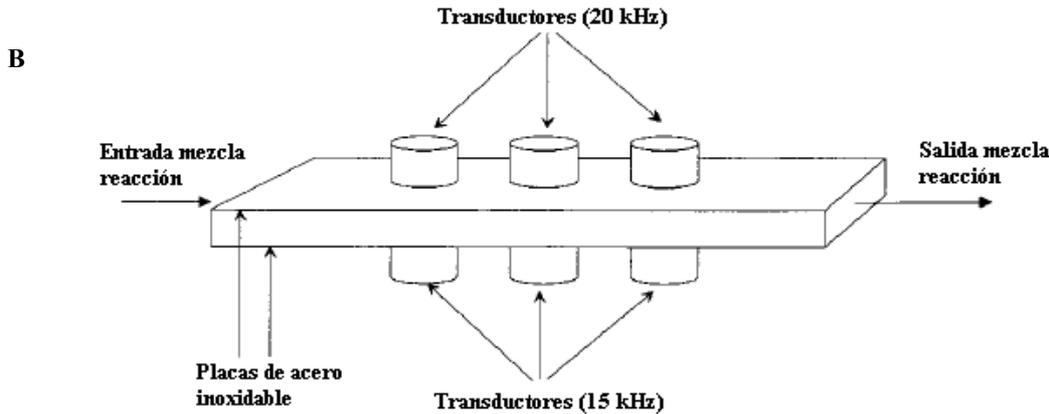
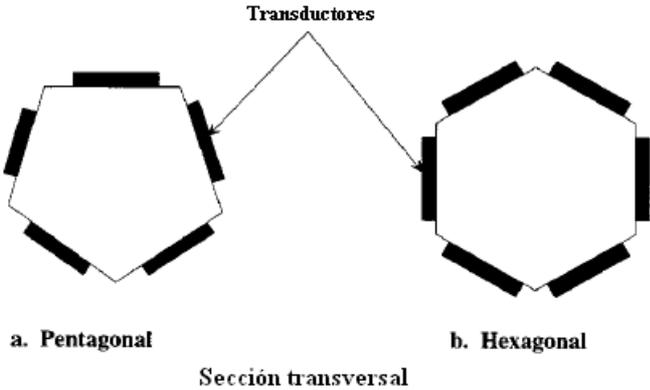
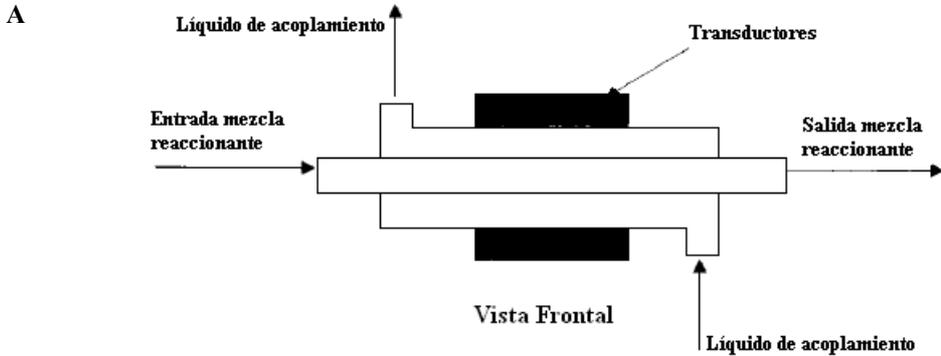
- Terzyk, A.P., Rychlicki, G., 2000. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. *Colloids Surf. A.* 163, 135-150.
- Terzyk, A.P., 2002. Describing Adsorption of Paracetamol from Aqueous Solution on Carbons While Utilizing the Most Widespread Isotherm Models-The Impact of Surface Carbonyl and Basic Groups. *J. Colloid Interface Sci.* 247, 507-510.
- Terzyk, A.P., Rychlicki, G., Biniak, S., Łukaszewicz, J.P., 2003. New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH. *J. Colloid Interface Sci.* 257, 13-30.
- Terzyk, A.P., 2004. Molecular properties and intermolecular forces-factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 275(1), 9-29.
- Tessmer, C., Vidic, R., Uranowski, L., 1997 Impact of oxygen –containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols. *Environ. Sci. Technol.* 31 (7), 1872-1878.
- Thomas, K., Dye, C., Schlabach, M. Langford, K., 2007. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *J. Environ. Monit.* 9, 1410-1418.
- Thompson, L. H., Doraiswamy, L. K., 1999. Sonochemistry: Science and Engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1215-1249.
- Tiehm, A., Neis, U., 2005. Ultrasonic dehalogenation and toxicity reduction of trichlorophenol. *Ultrason. Sonochem.* 12, 121-125.
- Torné, V., 2006. Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de lignina kraft. Tesis para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química. Departament d'Enginyeria Química. Universitat Rovira I Virgili. ISBN: 978-84-690-7600-2.
- Tseng, R., Wu, F., Juang, R., 2003. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41(3), 487-495.
- Vakros, J., Kordulis, C., Lycourghiotis, A., 2002. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. *Chem. Commun.*, 1980-1981.
- Vajnhandl, S., Majcen Le Marechal, A., 2005. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. *Dyes Pigments* 65, 89-101.
- Valdés, H., Zaror, C., 2006 a. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere* 65, 1131-1136.

- Valdés, H., Zaror, C., 2006 b. Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: Influence of carbon chemical surface properties. *J. Hazard. Mater.* B137, 1042-1048.
- Vanrolleghem, P., 2002. Principles of Respirometry in Activated Sludge Wastewater Treatment. Department of Applied Mathematics, Biometrics and Process Control. Bélgica. <http://biomath.rug.ac.be>
- 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.
- Velegraki, T., Poullos, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P. and Mantzavinos, D., 2006. Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. *Appl. Catal. B: Environ.* 62, 159-168.
- Vidic, R., Tessmer, C., Uranowski, L., 1997. Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds. *Carbon* 35 (9), 1349-1359.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., d'Ischia, M., 2004. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Water Res.* 38, 414-422.
- Waterston K., Weijun Wang, J., Bejan, D., Bunce, J., 2006. Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. *J. Appl. Electrochem.* 36, 227-232.
- WHO, 2000. Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report. WHO/UNICEF Joint Monitoring Program for Water Supply and Sanitation, World Health Organization and United Nations Children Fund.
- Yoo, Y.E., Takenaka, N., Bandow, H., Nagata, Y., Maeda, Y., 1997. Characteristics of volatile fatty acids degradation in aqueous solutions by the action of ultrasound. *Water Res.* 31 (6), 1532.
- Younghee, K., Kyungho, C., Jinyong, J., Sujung, P., Pan-Gyi, K., Jeongim, P., 2007. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ. Int.* 33, 370-375.
- Yu, J., Bouwer, E., Coelhan, M., 2006. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agr. Water Manage.* 86, 72-80.
- Yustos, P., Santos, A., Gomis, S., Garcia-Ochoa, F., 2003. Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization. 4<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering, in Proceedings of Topic 4 Granada.
- Zazo, J., Casas, J., Mohedano, A., Rodriguez, J., 2006. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Appl. Catal. B.* 65, 261-268.

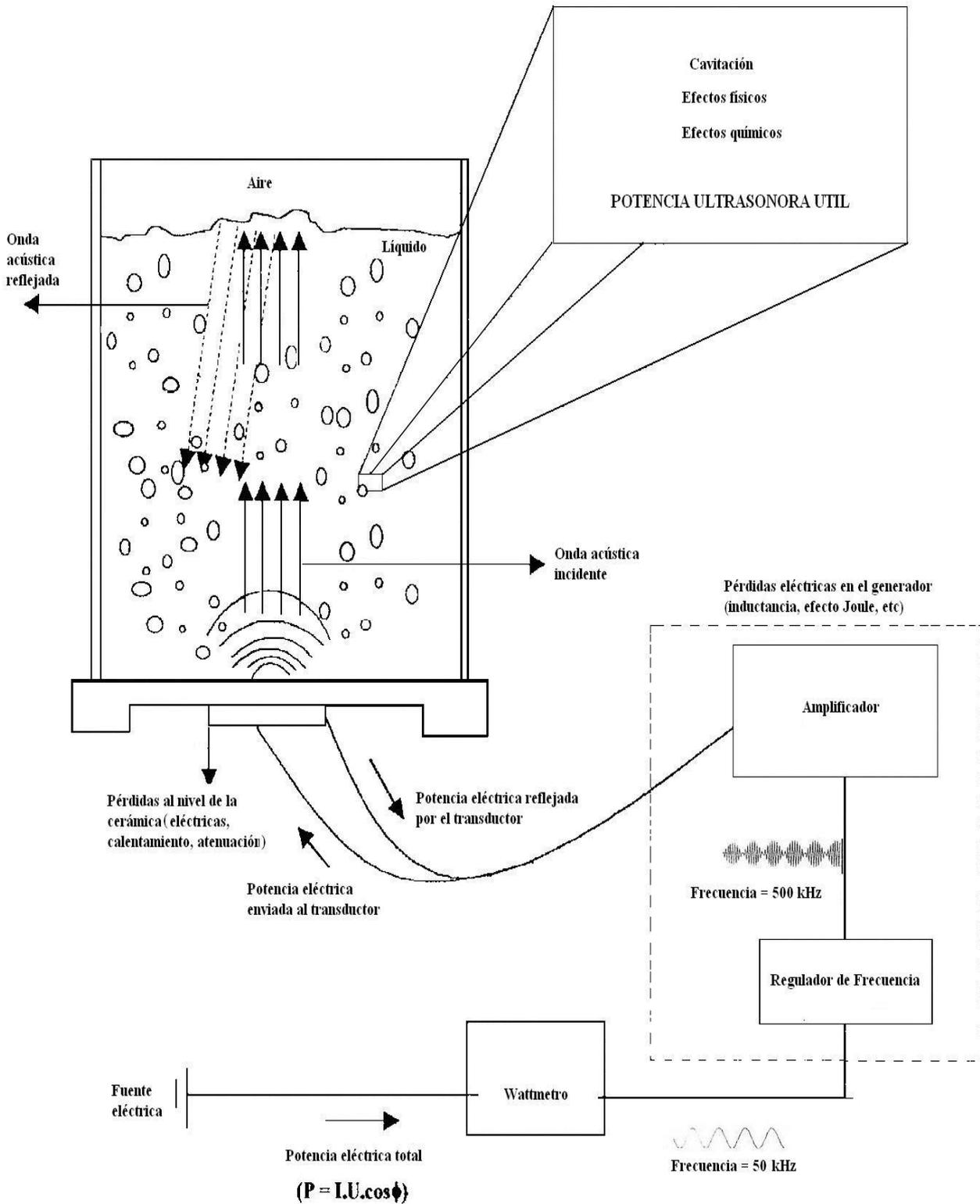
- Zhang, Y., Zhou, J., 2005. Removal of estrone and 17 $\beta$  estradiol from water by adsorption. *Water Res.* 39, 3991-4003.
- Zhou, T., Li, Y., Wong, F.S., Lu, X., 2008. Enhanced degradation of 2,4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance. *Ultrason. Sonochem.* 15, 782-790.
- Zimmerman, F. J., 1950. Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater. U.S. Patent No. 2665, 249.
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., Bagnati, R., Reitano, G., Calamari, D., 2004. Risk related to the discharge of pharmaceuticals in the environment: Further research is needed. In Kumered, K. (ed), *Pharmaceuticals in the Environment*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Haidedelberg.
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., 2005. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the italian aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* 122, 205-209.

***ANEXOS***

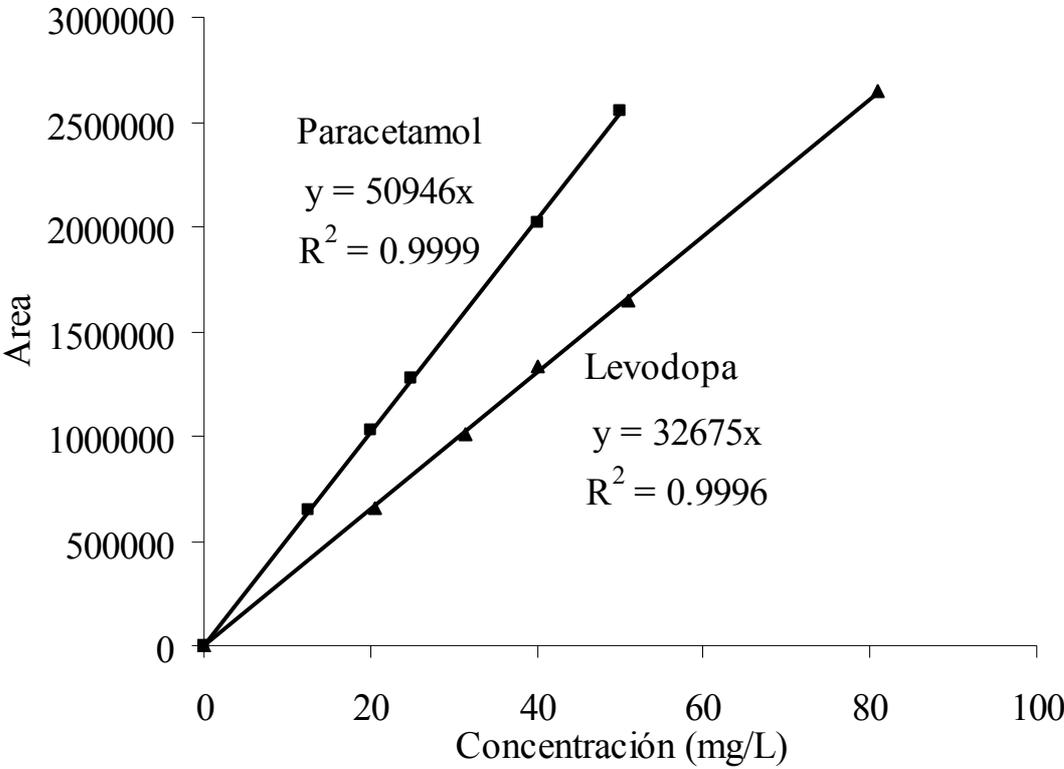
Anexo 1. Reactores ultrasónicos multitransductores. A: reactor tubular, B: reactor de placas paralelas.



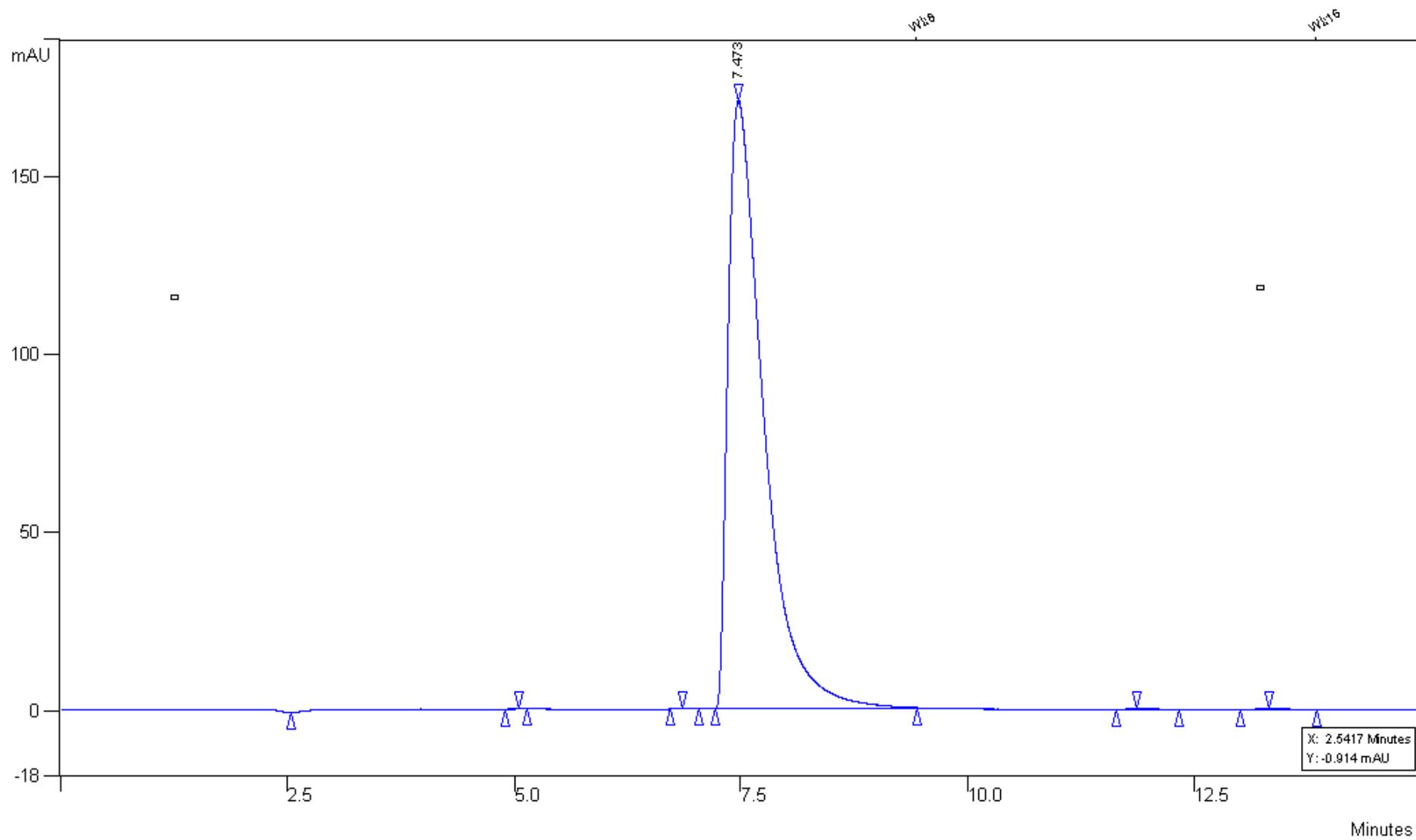
## Anexo 2. Pérdidas energéticas en una cadena de emisión ultrasonora.



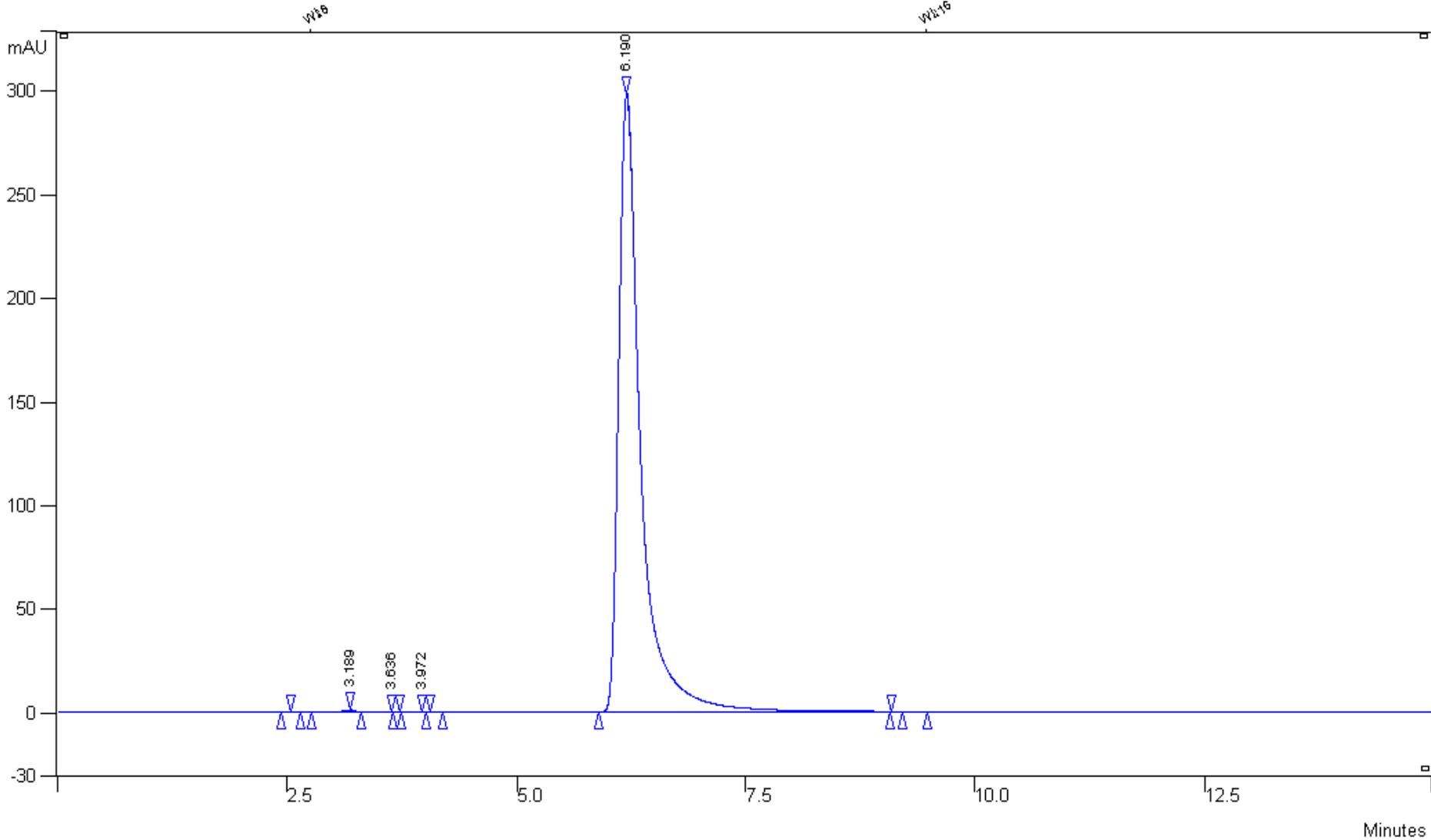
Anexo 3. Ejemplos de cromatogramas y curvas de calibración de la levodopa y el paracetamol de los análisis en el HPLC.



Cromatograma característico correspondiente a 80 mg/L de levodopa.

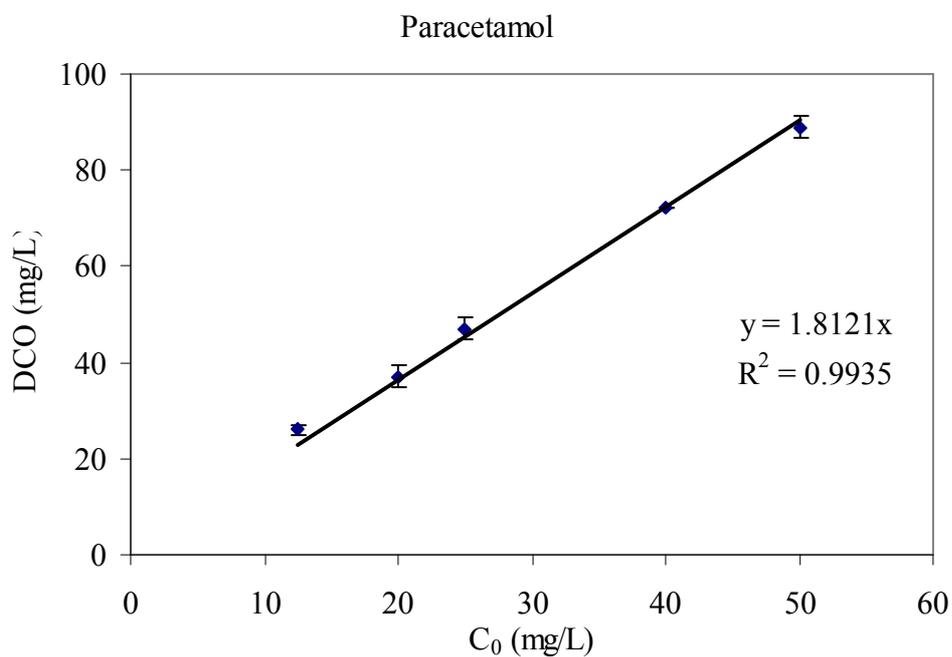
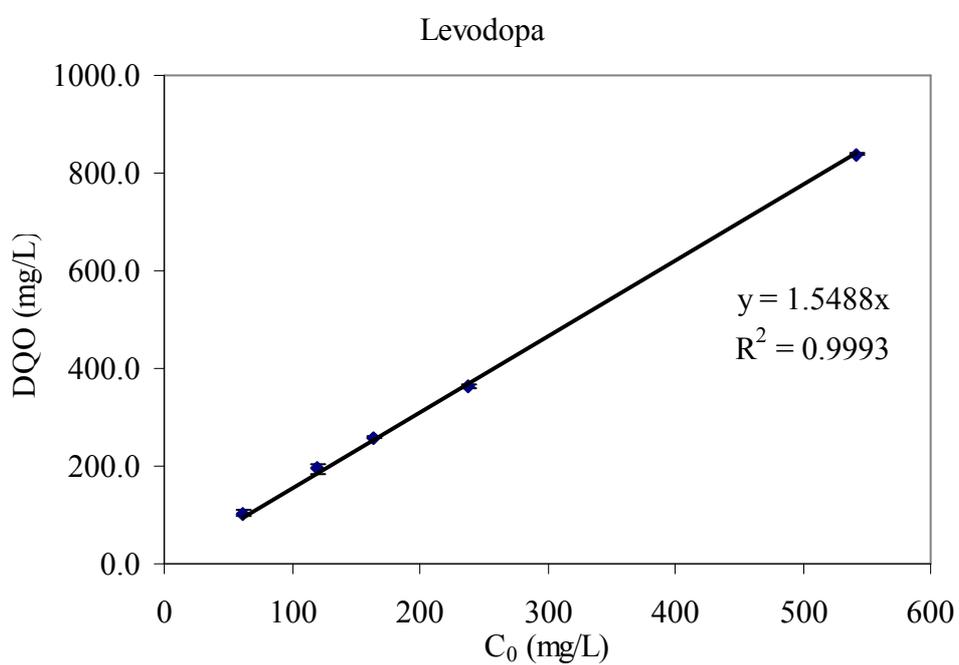


Cromatograma característico correspondiente a 50 mg/L de paracetamol.

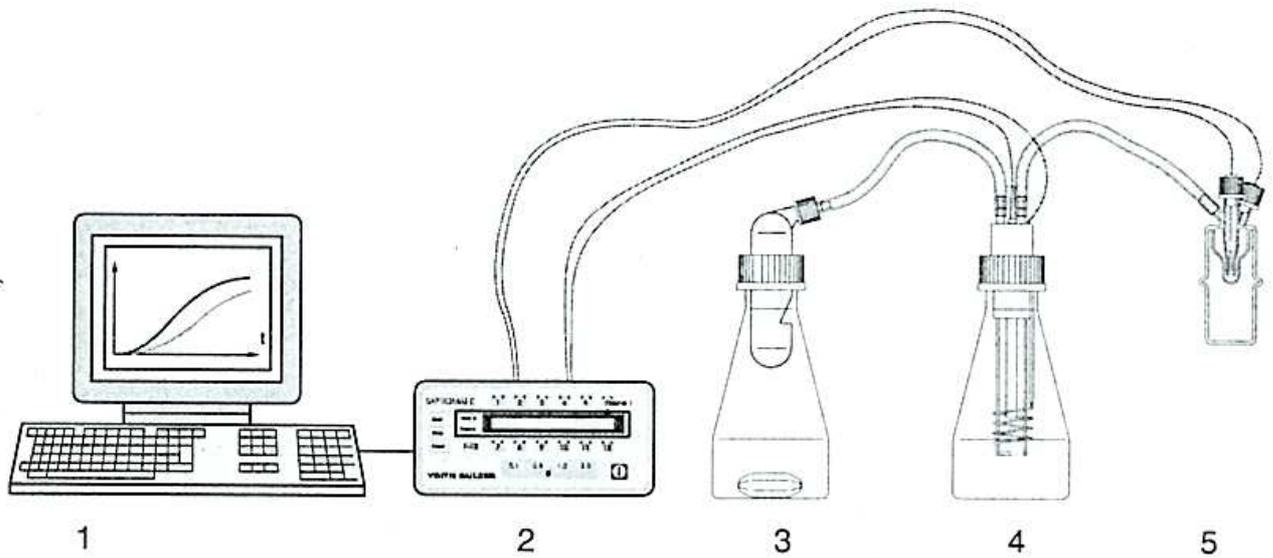


Anexo 4. Curva de calibración de la DQO de la levodopa y el paracetamol.

Levodopa			Paracetamol		
n	C <sub>0</sub> (mg/L)	DQO (mg/l)	n	C <sub>0</sub> (mg/L)	DQO (mg/l)
3	61.5	103.3 ± 6.5	3	12.5	26.0 ± 1.1
3	120.2	195.0 ± 10.8	3	20	37.0 ± 2.3
3	163.5	259.0 ± 3.0	3	25	47.0 ± 2.3
3	238.5	362.7 ± 4.0	3	40	72.0 ± 0.0
3	541.8	837.5 ± 2.4	3	50	89.0 ± 2.3

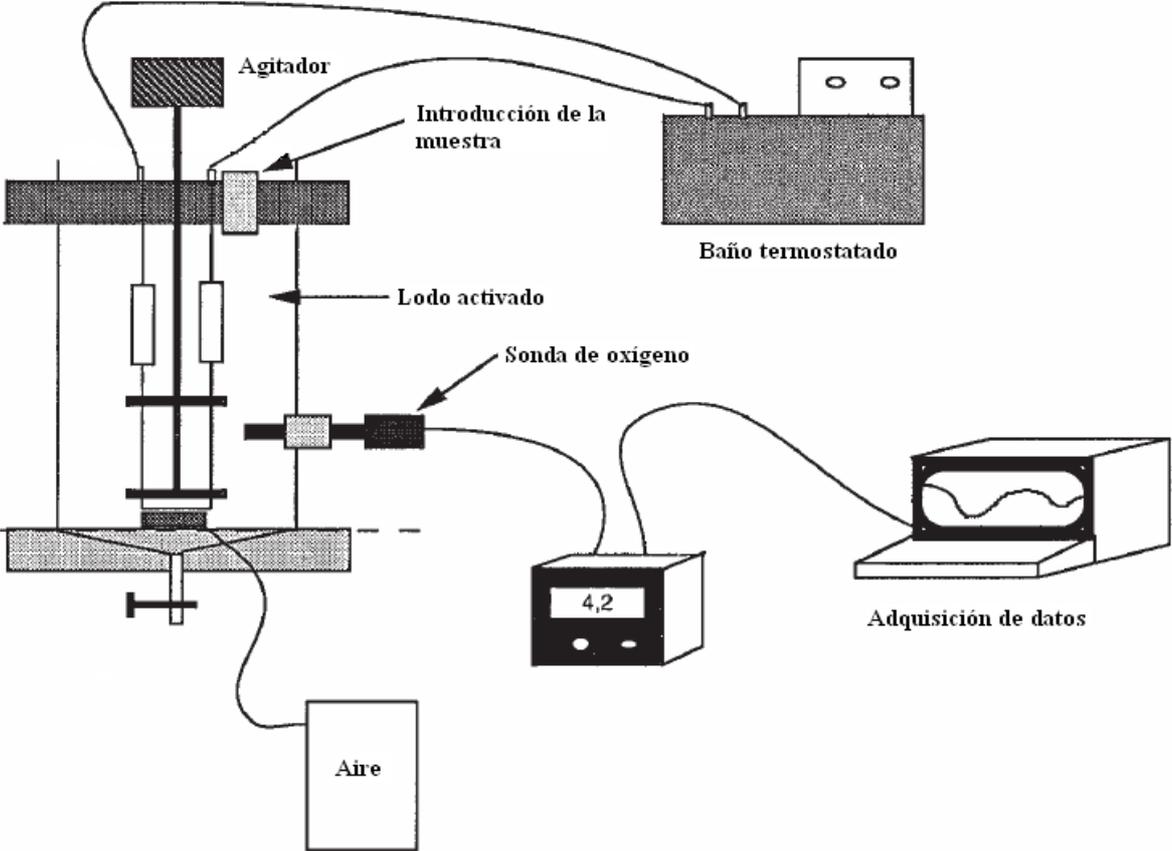


Anexo 5. Esquema del respirómetro SAPROMAT utilizado en la determinación de la DBO de disoluciones de 100 mg/L de levodopa y paracetamol y los efluentes de la sonodegradación de ambas disoluciones.

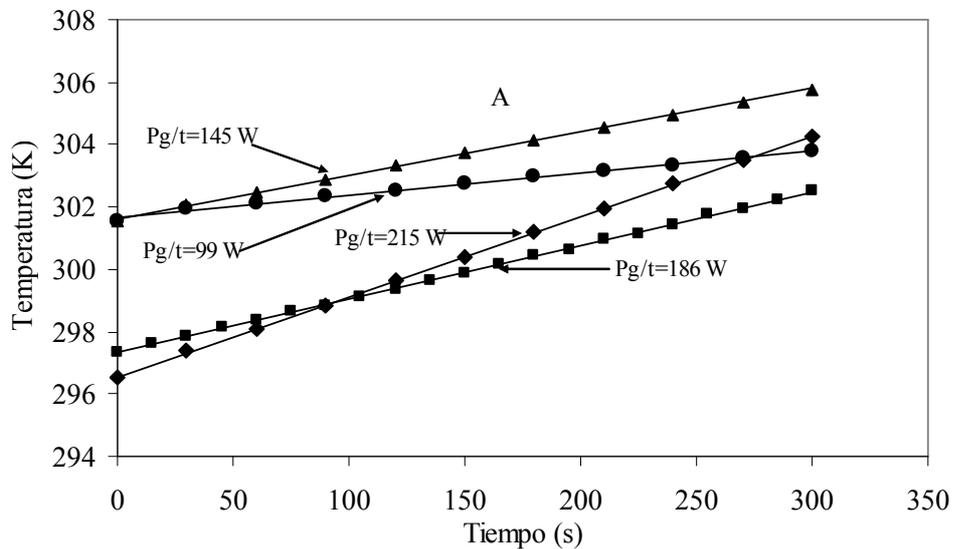


- 1- Computadora
- 2- Unidad de control
- 3- Erlenmeyer de reacción
- 4- Generador electrolítico de oxígeno
- 5- Detector manométrico de medición del aporte de oxígeno

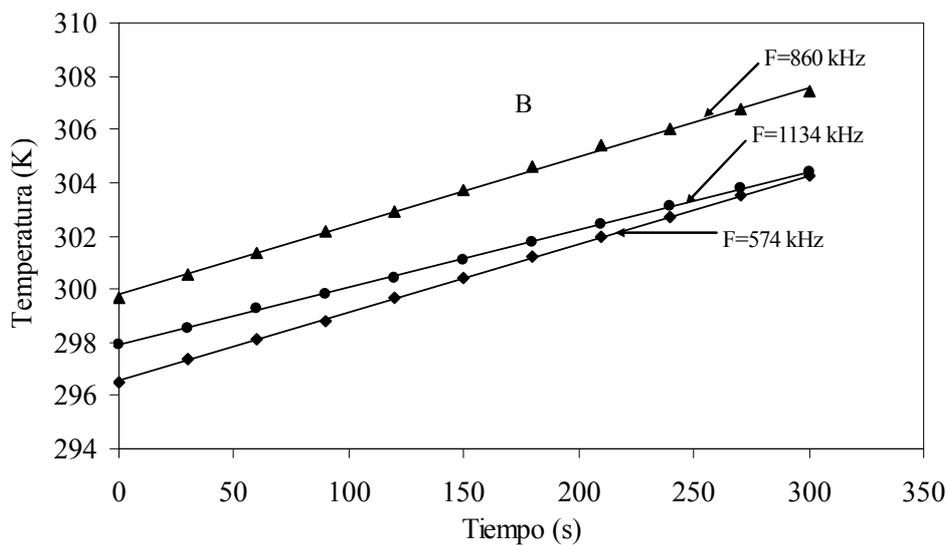
Anexo 6. Respirómetro utilizado para evaluar la biodegradabilidad de las disoluciones de levodopa y paracetamol y los efluentes de la sono-oxidación y la oxidación húmeda catalítica.



Anexo 7. Cálculo de la potencia calorimétrica para cada condición de operación utilizada en la tesis. A: frecuencia = 574 kHz y diferentes potencias. B: Potencia máxima permisible y diferentes frecuencias. (Los datos que aparecen en el gráfico son el promedio de tres mediciones).



Frecuencia 574 kHz						
$P_G$ (W)	$P_V$ (W)	$P_{g/t}$ (W)	$P_{e/t}$ (W)	Pendiente	$R^2$	$P_{cal}$
295	80	215	107.5	0.0257	0.9998	32.2278
271	85	186	93	0.0172	0.9995	21.5688
230	85	145	72.5	0.014	0.9994	17.556
186	87	99	49.5	0.007	0.9954	8.778



Potencia maxima							
Frecuencia	$P_G$ (W)	$P_V$ (W)	$P_{g/t}$ (W)	$P_{e/t}$ (W)	Pendiente	$R^2$	$P_{cal}$
1134	362	80	282	140.75	0.0214	0.9996	26.8356
860	342	85	257	128.5	0.026	0.999	32.604
574	295	80	215	107.5	0.0257	0.9998	32.2278

Anexo 8. Análisis estadístico de los experimentos de degradación sonoquímica de la levodopa a diferentes concentraciones iniciales. (F: 574 kHz,  $P_{cal}$ : 32 W, T: 20°C).

$C_0 = 25 \text{ mg/L}$		
Tiempo (min)	n	Conc Levodopa (mg/L)
0	3	$25.46 \pm 0.4$
60	3	$17.66 \pm 0.4$
120	3	$11.32 \pm 0.9$
180	3	$5.91 \pm 1.2$
240	3	$2.20 \pm 0.4$
300	1	0.31
360	1	0.14

$C_0 = 100 \text{ mg/L}$		
Tiempo (min)	n	Conc Levodopa (mg/L)
0	3	$99.94 \pm 1.0$
60	3	$86.14 \pm 0.9$
120	3	$69.81 \pm 2.4$
180	3	$55.05 \pm 2.4$
240	3	$45.44 \pm 6.5$
300	3	$37.99 \pm 4.0$
360	3	$32.90 \pm 0.6$
420	3	$25.99 \pm 2.0$
480	3	$20.05 \pm 1.4$

$C_0 = 50 \text{ mg/L}$		
Tiempo (min)	n	Conc Levodopa (mg/L)
0	3	$52.48 \pm 1.6$
60	3	$32.05 \pm 3.0$
120	3	$22.89 \pm 1.4$
180	3	$15.68 \pm 1.6$
240	3	$10.80 \pm 1.7$
300	3	$6.28 \pm 1.0$
360	3	$3.13 \pm 0.6$
420	3	$1.61 \pm 0.6$

$C_0 = 150 \text{ mg/L}$		
Tiempo (min)	n	Conc Levodopa (mg/L)
0	3	$152.38 \pm 0.6$
60	3	$132.19 \pm 1.5$
120	3	$116.66 \pm 2.6$
180	3	$105.26 \pm 0.4$
240	3	$92.30 \pm 0.9$
300	3	$83.38 \pm 0.8$
360	1	74.85
420	1	65.33
480	1	59.43

Anexo 9. Análisis estadístico de los experimentos de degradación sonoquímica del paracetamol a diferentes concentraciones iniciales. (F: 574 kHz,  $P_{cal}$ : 32 W, T: 20°C).

$C_0 = 25 \text{ mg/L}$		
Tiempo (min)	n	Conc Paracetamol (mg/L)
0	3	$25.16 \pm 0.0$
60	3	$12.63 \pm 0.2$
120	1	6.68
180	3	$3.30 \pm 0.4$
240	3	$1.15 \pm 0.3$
300	3	$0.30 \pm 0.1$
360	3	$0.04 \pm 0.0$

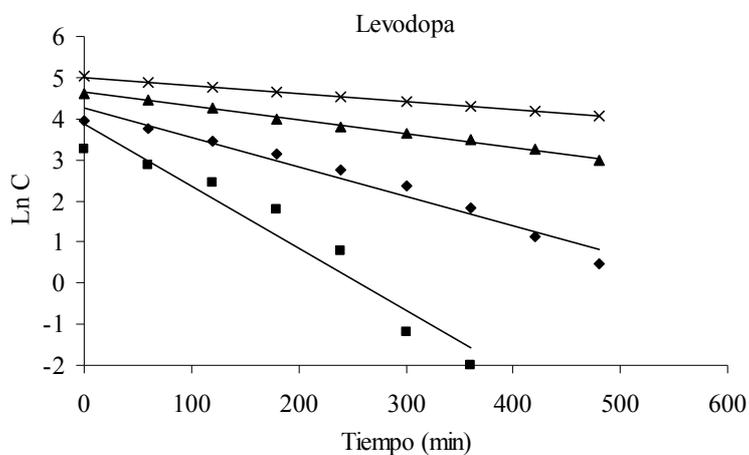
$C_0 = 100 \text{ mg/L}$		
Tiempo (min)	n	Conc Paracetamol (mg/L)
0	3	$101.40 \pm 2.4$
60	3	$73.59 \pm 3.9$
120	3	$53.92 \pm 2.6$
180	3	$36.99 \pm 3.3$
240	3	$27.91 \pm 2.3$
300	3	$18.75 \pm 2.0$
360	3	$11.51 \pm 2.3$
420	3	$6.93 \pm 1.3$
480	3	$3.83 \pm 1.4$

$C_0 = 50 \text{ mg/L}$		
Tiempo (min)	n	Conc Paracetamol (mg/L)
0	3	$49.96 \pm 0.3$
60	3	$29.04 \pm 3.4$
120	3	$19.56 \pm 4.1$
180	3	$13.37 \pm 3.3$
240	3	$8.80 \pm 2.9$
300	3	$4.87 \pm 1.8$
360	3	$2.89 \pm 1.3$
420	3	$1.52 \pm 0.8$
480	3	$0.75 \pm 0.4$

$C_0 = 150 \text{ mg/L}$		
Tiempo (min)	n	Conc Paracetamol (mg/L)
0	3	$150.00 \pm 0.0$
60	3	$116.65 \pm 1.7$
120	3	$97.81 \pm 3.7$
180	3	$78.29 \pm 0.6$
240	3	$62.79 \pm 0.5$
300	1	51.10
360	1	41.04
420	1	28.94
480	1	21.56

Anexo 10. Ajuste de la cinética de pseudo primer orden a los datos experimentales de la oxidación de la levodopa durante de 8 horas de ultrasonido. (F: 574 kHz, P<sub>cal</sub>: 32 W, T: 20°C).

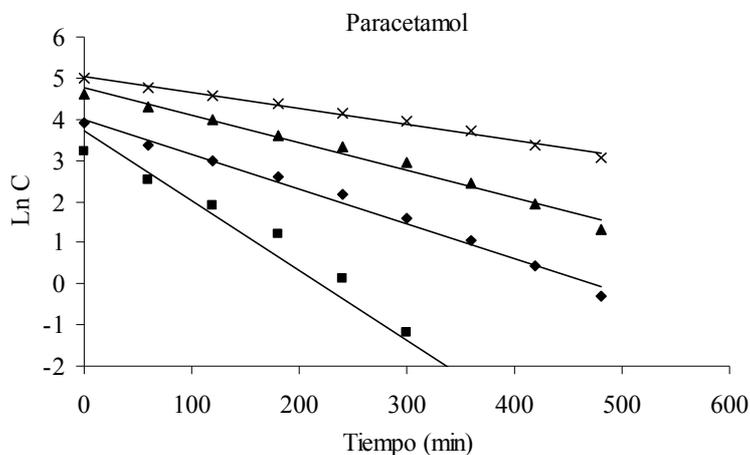
■ 25 mg/L, ◆ 50 mg/L, ▲ 100 mg/L, × 150 mg/L.



C <sub>0</sub> = 25 mg/L y = -0.0151x + 3.8558 R <sup>2</sup> = 0.9325 Media Errores = 44 %			
Tiempo (min)	Conc exp (mg/L)	Conc calc (mg/L)	Error (%)
0	25.46	47.27	85.66
60	17.66	19.10	8.20
120	11.32	7.72	31.79
180	5.91	3.12	47.23
240	1.07	1.26	17.55
300	0.31	0.51	64.05
360	0.14	0.21	50.70
C <sub>0</sub> = 50 mg/L y = -0.0072x + 4.2609 R <sup>2</sup> = 0.9651 Media Errores = 19 %			
0	52.48	70.87	35.04
60	42.31	46.01	8.74
120	32.05	29.87	6.80
180	22.89	19.39	15.28
240	15.68	12.59	19.71
300	10.80	8.17	24.33
360	6.28	5.31	15.47
420	3.13	3.44	10.16
480	1.61	2.24	39.04

C <sub>0</sub> = 100 mg/L y = -0.0033x + 4.6283 R <sup>2</sup> = 0.9968 Media Errores = 3 %			
Tiempo (min)	Conc exp (mg/L)	Conc calc (mg/L)	Error (%)
0	99.94	102.34	2.40
60	86.14	83.96	2.53
120	69.81	68.88	1.34
180	55.05	56.50	2.65
240	45.44	46.35	2.02
300	37.99	38.03	0.09
360	32.90	31.20	5.17
420	25.99	25.59	1.53
480	20.05	21.00	4.72
C <sub>0</sub> = 150 mg/L y = -0.0019x + 5.0061 R <sup>2</sup> = 0.9986 Media Errores = 2 %			
0	152.38	149.32	2.01
60	132.19	133.23	0.79
120	116.66	118.88	1.90
180	105.26	106.07	0.77
240	92.3	94.64	2.54
300	83.38	84.44	1.27
360	74.85	75.35	0.66
420	65.33	67.23	2.90
480	59.43	59.99	0.94

Anexo 11. Ajuste de la cinética de pseudo primer orden a los datos experimentales de la oxidación del paracetamol durante de 8 horas de ultrasonido. (F: 574 kHz, P<sub>cal</sub>: 32 W, T: 20°C). ■ 25 mg/L, ◆ 50 mg/L, ▲ 100 mg/L, × 150 mg/L.

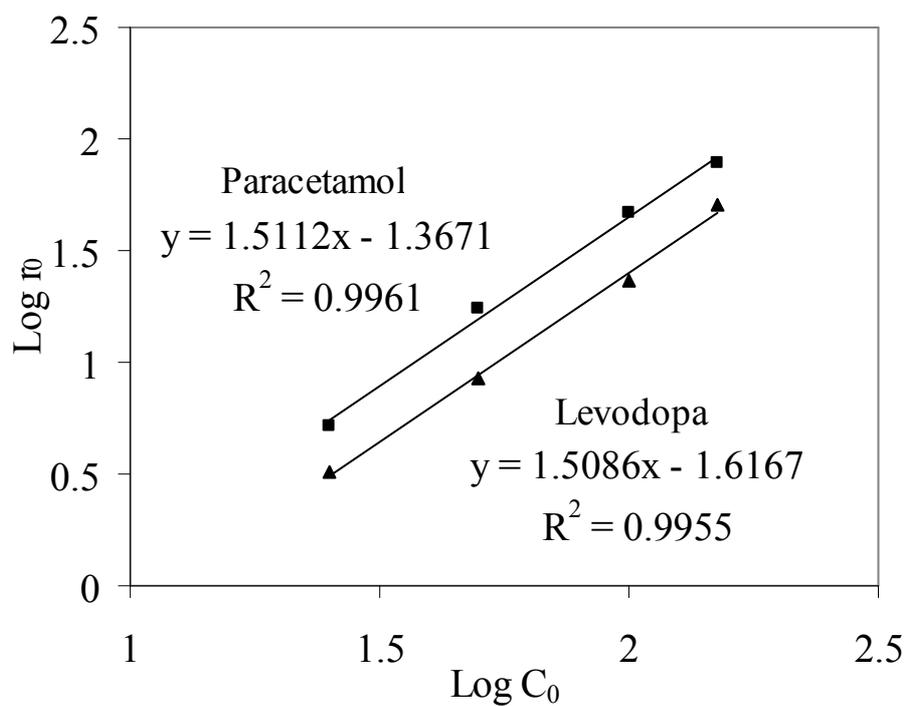


C <sub>0</sub> = 25 mg/L y = -0.0169x + 3.7008 R <sup>2</sup> = 0.9521 Media Errores = 44 %			
Tiempo (min)	Conc exp (mg/L)	Conc calc (mg/L)	Error (%)
0	25.16	40.48	60.87
60	12.63	14.68	16.31
120	6.68	5.33	20.22
180	3.30	1.93	41.37
240	1.15	0.70	38.90
300	0.30	0.25	15.90
360	0.04	0.09	115.06
C <sub>0</sub> = 50 mg/L y = -0.0085x + 4.0088 R <sup>2</sup> = 0.9901 Media Errores = 11 %			
0	49.96	55.08	10.25
60	29.04	33.08	13.89
120	19.56	19.86	1.52
180	13.37	11.93	10.83
240	8.80	7.16	18.64
300	4.87	4.30	11.75
360	2.89	2.58	10.71
420	1.52	1.55	2.25
480	0.75	0.93	23.38

C <sub>0</sub> = 100 mg/L y = -0.0067x + 4.7639 R <sup>2</sup> = 0.9857 Media Errores = 11 %			
Tiempo (min)	Conc exp (mg/L)	Conc calc (mg/L)	Error (%)
0	101.40	117.20	15.58
60	73.59	78.41	6.55
120	53.92	52.45	2.73
180	36.99	35.09	5.13
240	27.91	23.47	15.88
300	18.75	15.70	16.23
360	11.51	10.51	8.70
420	6.93	7.03	1.40
480	3.83	4.70	22.83
C <sub>0</sub> = 150 mg/L y = -0.0039x + 5.0445 R <sup>2</sup> = 0.9922 Media Errores = 5 %			
0	150.00	155.17	3.44
60	116.65	122.79	5.26
120	97.81	97.17	0.65
180	78.29	76.90	1.78
240	62.79	60.86	3.07
300	51.10	48.16	5.76
360	41.04	38.11	7.13
420	28.94	30.16	4.22
480	21.56	23.87	10.70

Anexo 12. Método de las velocidades iniciales para la determinación del orden de reacción de la oxidación ultrasonora de la levodopa y el paracetamol. (F: 574 kHz, P<sub>cal</sub>: 32 W, T: 20 °C).

■ paracetamol, ▲ levodopa, r<sub>0</sub>: velocidad inicial.



Anexo 13. Análisis estadístico de los experimentos de degradación sonoquímica de la levodopa y el paracetamol a diferentes frecuencias, diferentes potencias calorimétricas y diferentes pH.

Condiciones de operación:

(C<sub>0</sub>: 25 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min)

Levodopa		
Frecuencia (kHz)	n	Degradación (%)
574	3	91.30 ± 1.8
860	1	90.40
1134	1	66.20
Paracetamol		
574	3	95.40 ± 1.1
860	3	91.50 ± 5.3
1134	1	67.40

Condiciones de operación:

(C<sub>0</sub>: 100 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min)

Levodopa			
pH	n	Velocidad inicial Degradación (mg/L.min)	Degradación (%)
2	1	0.65	84.7
3	1	0.43	64.7
5	3	0.34 ± 0.02	54.5 ± 4.8
7	1	0.30	51.5

Condiciones de operación:

(C<sub>0</sub>: 25 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min)

Levodopa		
Potencia calorimétrica (W)	n	Velocidad inicial Degradación (mg/L.min)
32	3	0.17 ± 0.01
24	1	0.11
17	1	0.05
9	1	0.01
Paracetamol		
32	3	0.31 ± 0.007
24	1	0.22
17	1	0.12
9	1	0.01

Condiciones de operación:

(C<sub>0</sub>: 100 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min)

Paracetamol			
pH	n	Velocidad inicial Degradación (mg/L.min)	Degradación (%)
2	1	0.30	54.1
3	1	0.48	68.3
5	3	0.54 ± 0.03	72.5 ± 1.5
7	1	0.46	67.0
10	1	0.16	40.6
12	1	0.08	18.2

Anexo 14. Análisis estadístico de los experimentos del mecanismo de reacción de la levodopa y el paracetamol usando n butanol. ( $C_0$ : 25 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min).

Levodopa		
n	Tiempo (min)	$C/C_0$
3	0	$1.00 \pm 0.00$
3	60	$0.84 \pm 0.02$
3	120	$0.80 \pm 0.01$
3	180	$0.71 \pm 0.02$
3	240	$0.73 \pm 0.04$

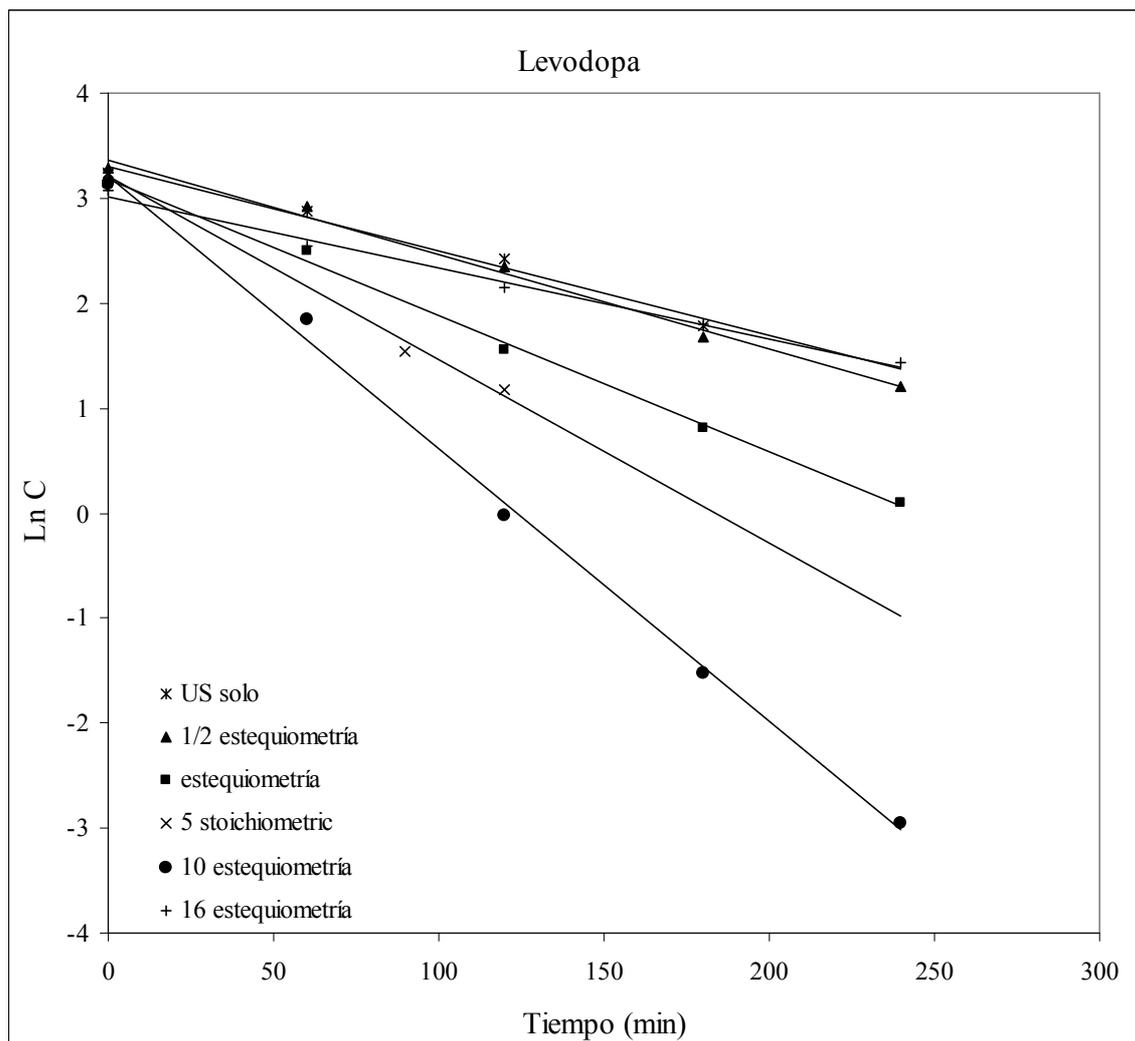
Paracetamol		
n	Tiempo (min)	$C/C_0$
3	0	$1.00 \pm 0.00$
3	60	$1.00 \pm 0.04$
3	120	$1.00 \pm 0.02$
3	180	$1.00 \pm 0.00$
3	240	$1.00 \pm 0.00$

Anexo 15. Resultados de los ensayos respirométricos de las disoluciones de levodopa y paracetamol y los efluentes de la sono-oxidación de los mismos.

	Levodopa				
	Inyeccion			Toxicidad (%)	Inhibición (%)
	1	2	3		
Sustrato	Acetato	Levodopa (200 mg/L)	Acetato	2	33
DQO añadida (mg O <sub>2</sub> /L)	316	316	316		
OURmax (mg O <sub>2</sub> /L s)	0.031	0,009	0.02		
OC (mg O <sub>2</sub> /L)	96	12.5	94		
Sustrato	Acetato	Levodopa (100 mg/L)	Acetato	0	18
DQO añadida (mg O <sub>2</sub> /L)	158	158	158		
OURmax (mg O <sub>2</sub> /L s)	0.022	0.007	0.018		
OC (mg O <sub>2</sub> /L)	30	4	32		
Sustrato	Acetato	Levodopa (50 mg/L)	Acetato	6	0
DQO añadida (mg O <sub>2</sub> /L)	79	79	79		
OURmax (mg O <sub>2</sub> /L s)	0.015	0.006	0.015		
OC (mg O <sub>2</sub> /L)	17	4	16		
Sustrato	Acetato	Efluente levodopa	Acetato	22	0
DQO añadida (mg O <sub>2</sub> /L)	158	158	158		
OURmax (mg O <sub>2</sub> /L s)	0.014	0.009	0.014		
OC (mg O <sub>2</sub> /L)	32	11	25		

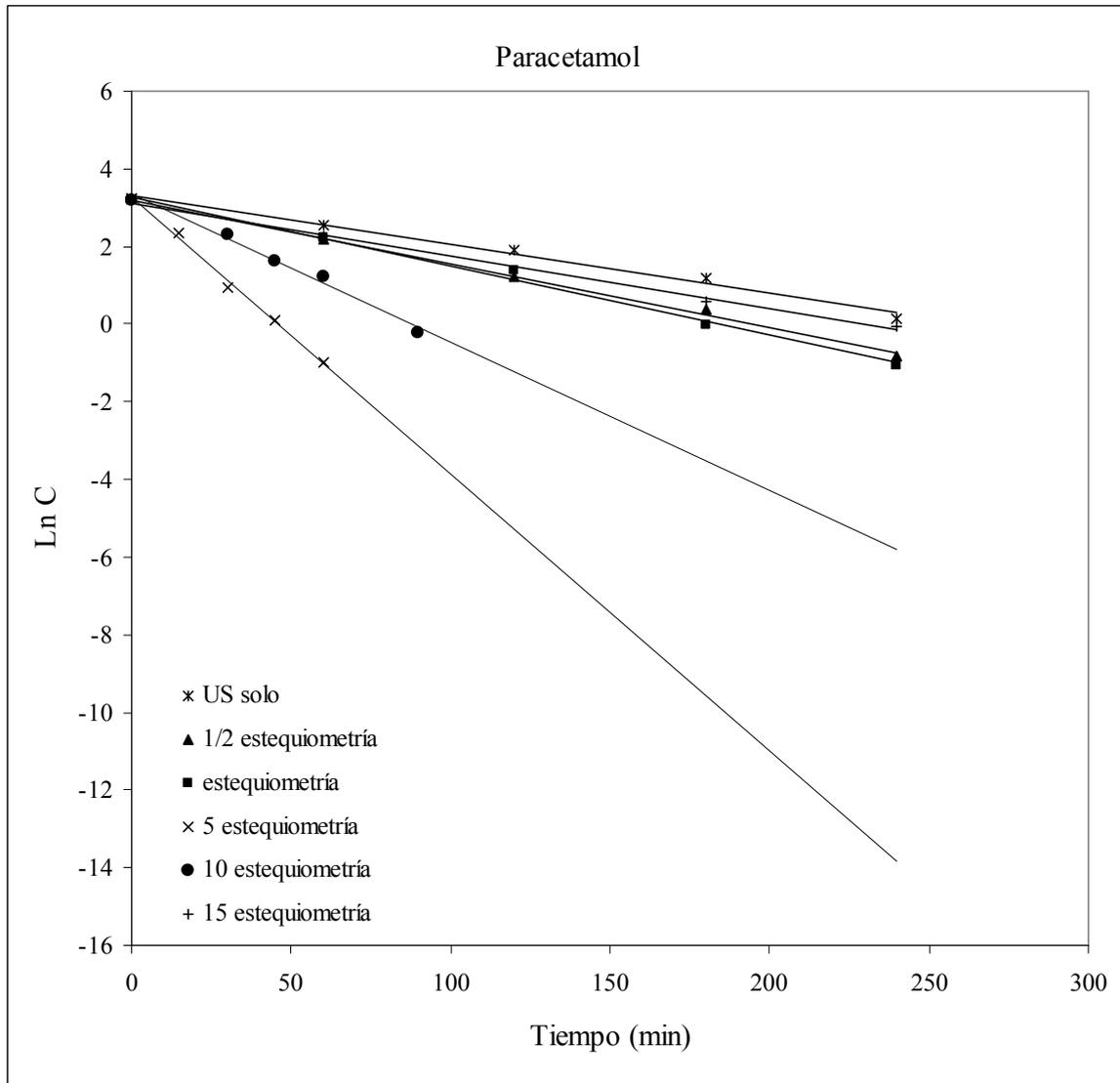
	Paracetamol				
	Inyeccion			Toxicidad (%)	Inhibición (%)
	1	2	3		
Sustrato	Acetato	Paracetamol (200 mg/L)	Acetato	23	21
DQO añadida (mg O <sub>2</sub> /L)	392	392	392		
OURmax (mg O <sub>2</sub> /L s)	0.019	0,008	0.015		
OC (mg O <sub>2</sub> /L)	78	5	60		
Sustrato	Acetato	Paracetamol (81 mg/L)	Acetato	0	7
DQO añadida (mg O <sub>2</sub> /L)	158	158	158		
OURmax (mg O <sub>2</sub> /L s)	0.015	0,006	0.014		
OC (mg O <sub>2</sub> /L)	33	2	35		
Sustrato	Acetato	Paracetamol (50 mg/L)	Acetato	0	0
DQO añadida (mg O <sub>2</sub> /L)	98	98	98		
OURmax (mg O <sub>2</sub> /L s)	0.015	0,005	0.015		
OC (mg O <sub>2</sub> /L)	19	2	20		
Sustrato	Acetato	Efluente paracetamol	Acetato	12	6
DQO añadida (mg O <sub>2</sub> /L)	196	196	196		
OURmax (mg O <sub>2</sub> /L s)	0.016	0,008	0.015		
OC (mg O <sub>2</sub> /L)	71	4.4	63		

Anexo 16. Cálculo de la velocidad de degradación de la levodopa en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (C<sub>0</sub>: 25 mg/L, F: 574 kHz, P<sub>cal</sub> de 32 W, T: 20 °C, t: 240 min).



Levodopa					
Estequiometría	Conc H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	vol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	k (1/min)	R <sup>2</sup>	velocidad (mg/Lmin)
0	0	0	0.0080	0.9824	0.2000
0,5	47	50	0.0090	0.9914	0.2250
1	95	85	0.0130	0.9973	0.3250
5	474	427	0.0174	0.994	0.4350
10	948	850	0.0260	0.9973	0.6500
16	1517	1500	0.0067	0.9914	0.1675

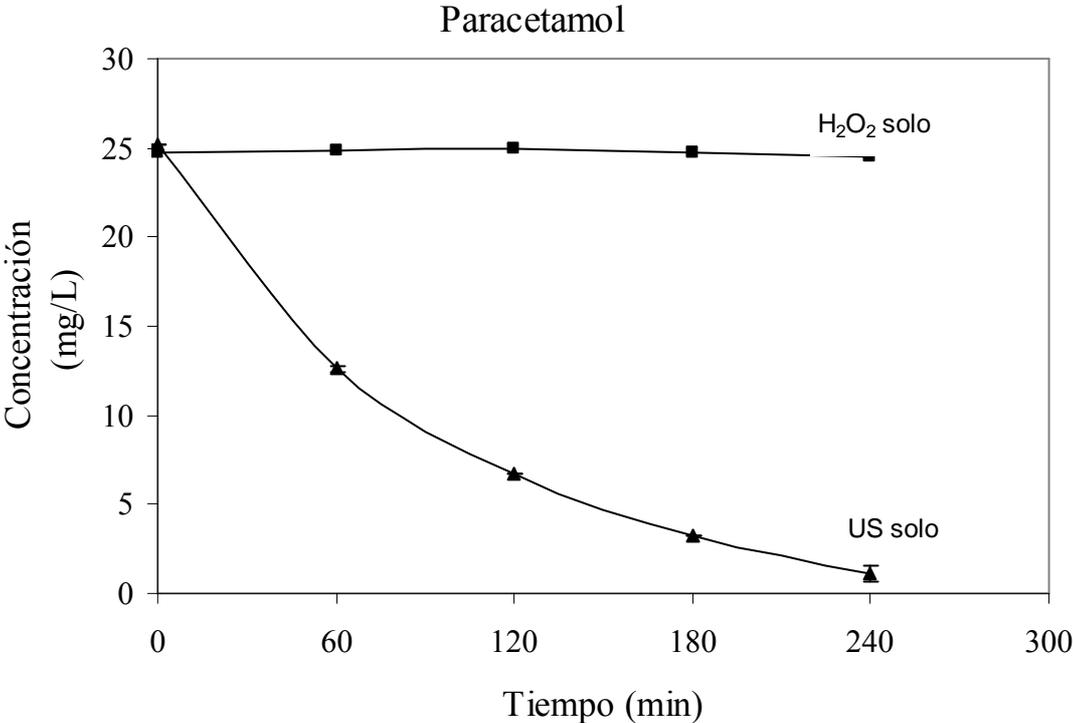
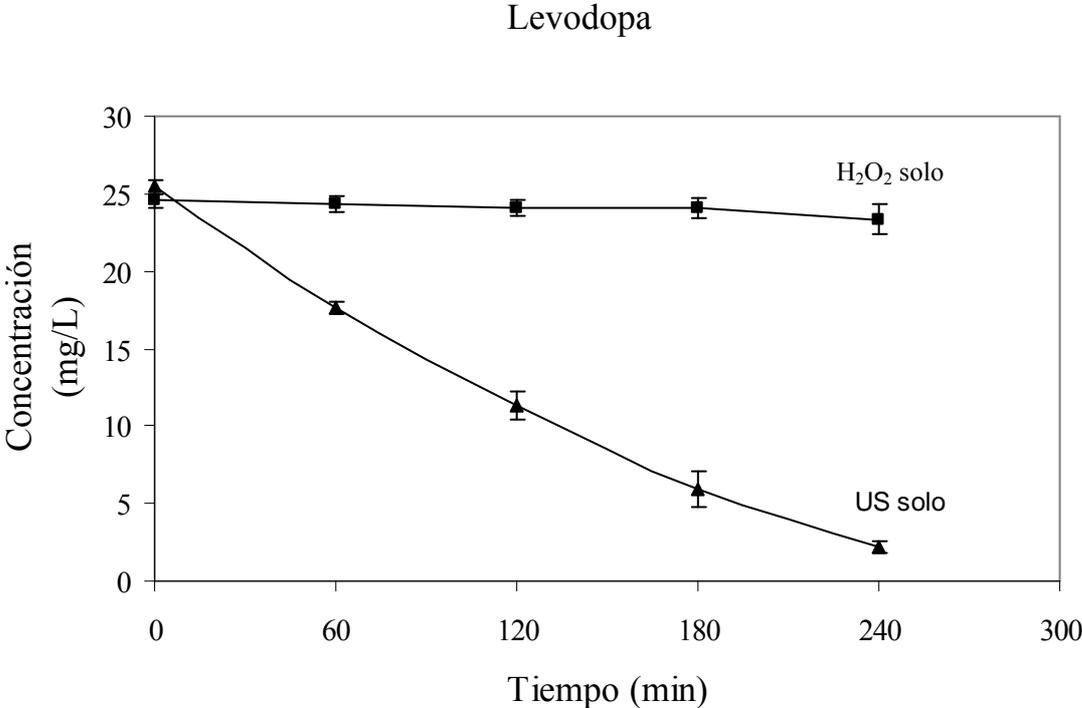
Anexo 17. Cálculo de la velocidad de degradación del paracetamol en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (C<sub>0</sub>: 25 mg/L, F: 574 kHz, P<sub>cal</sub> de 32 W, T: 20 °C, t: 240 min).



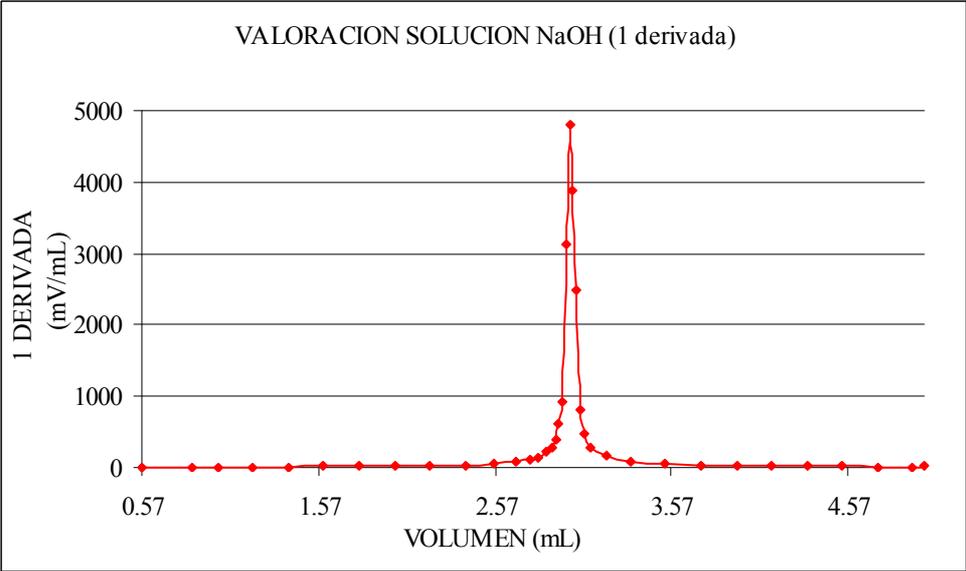
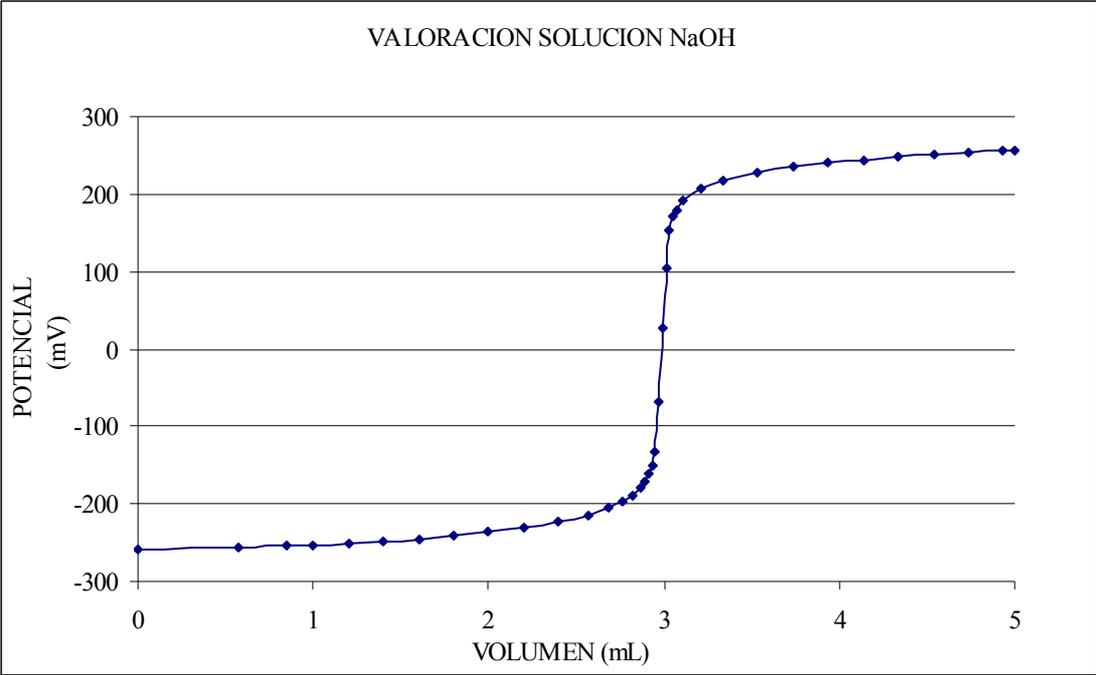
Paracetamol					
Estequiometría	Conc H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	vol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	k (1/min)	R <sup>2</sup>	velocidad (mg/Lmin)
0	0	0	0.0125	0.9891	0.3100
0,5	59	53	0.0165	0.9979	0.4125
1	106	118	0.0179	0.9935	0.4475
5	590	530	0.0711	0.9958	1.7800
10	1181	1064	0.0381	0.9872	0.9525
15	1771	1596	0.0136	0.9966	0.3400

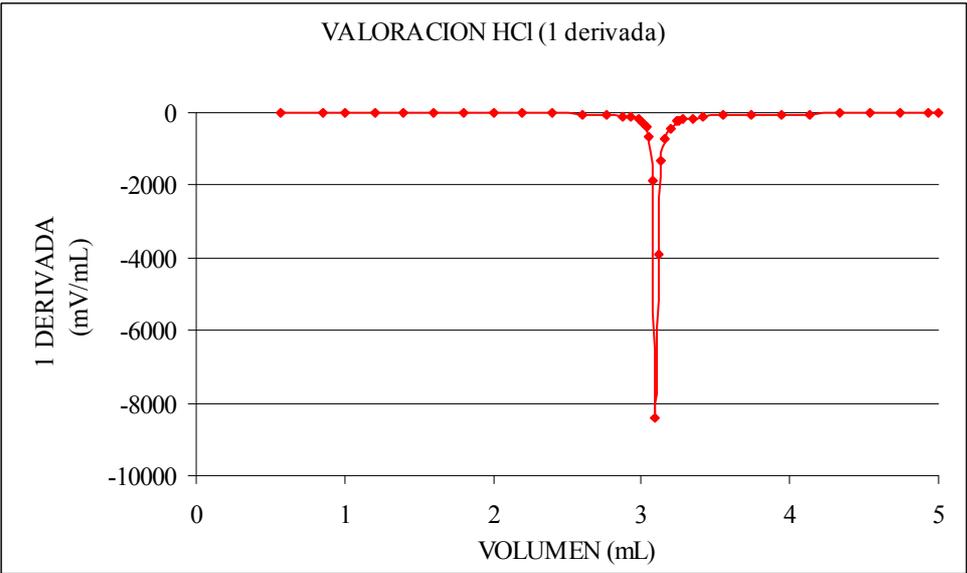
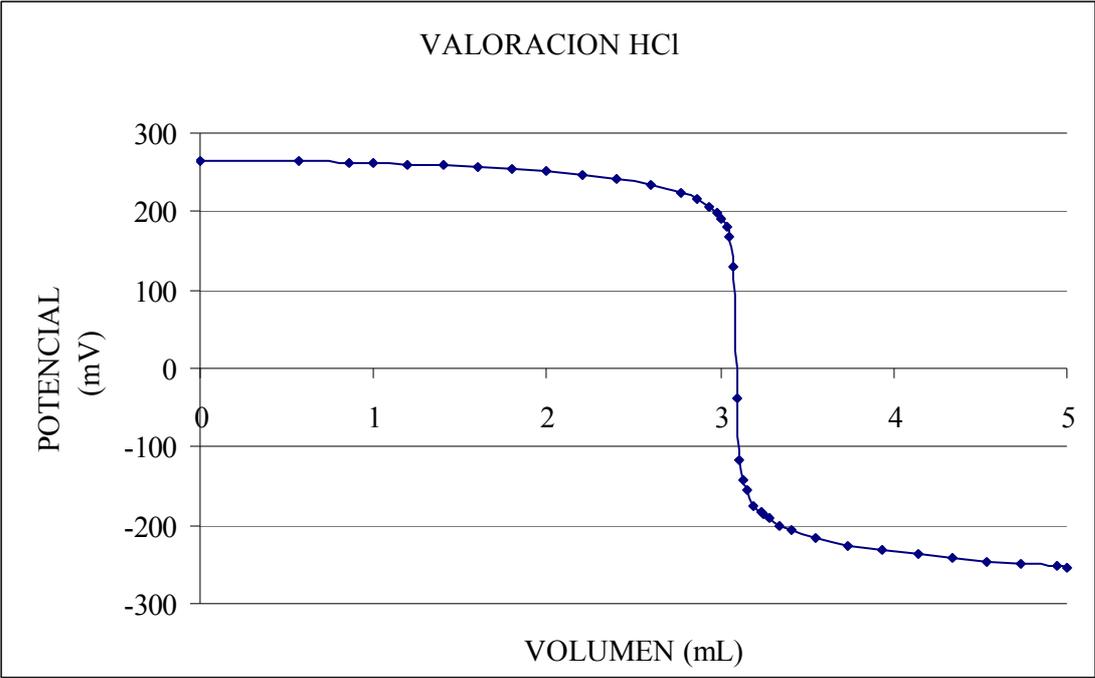
Anexo 18. Degradación de la levodopa y el paracetamol en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin ultrasonido.

(C<sub>0</sub>: 25 mg/L, T: 20 °C, t: 240 min).



Anexo 19. Valoración de las disoluciones empleadas en la determinación de los grupos químicos en la superficie de los CAs mediante el método de Boehm.





Anexo 20. Error relativo promedio en la determinación de la DQO de las experiencias de degradación térmica y oxidación no catalítica del paracetamol ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ , degradación térmica:  $P_T = 10$  bar  $\text{N}_2$ , oxidación:  $P_T = 20$  bar aire ( $P_{\text{O}_2} = 3.2$  bar)).

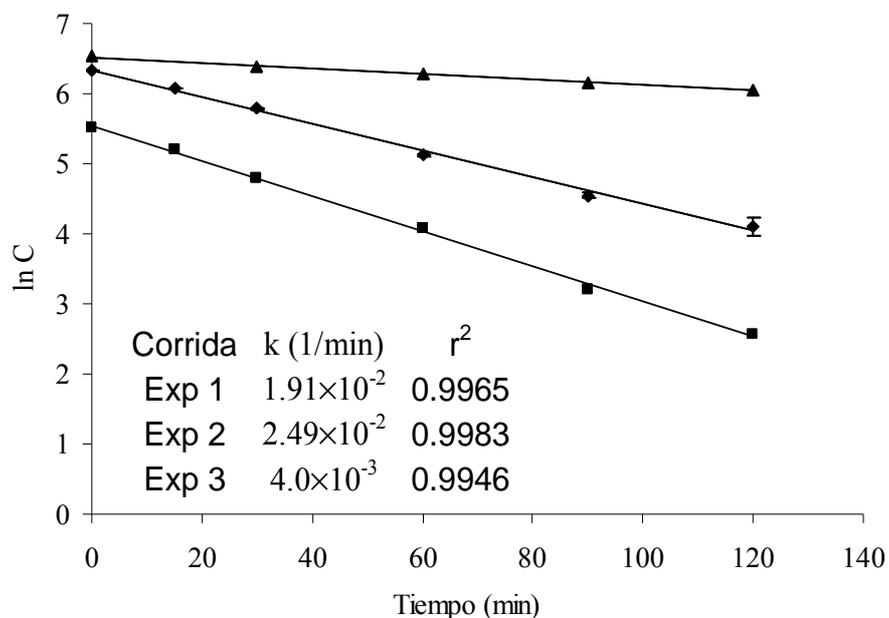
Repetición	DQO	Error relativo (%)
1	1821	0.88
2	1854	0.91
3	1836	0.04
Promedio	$1837 \pm 18$	0.61

Anexo 21. Ajuste de la cinética de pseudo primer orden respecto al paracetamol para los datos experimentales de la oxidación húmeda catalítica del paracetamol.

◆ Exp 1: T = 150 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 3.2 bar, C<sub>0</sub> = 1000 mg/L, m<sub>cat</sub> = 1g;

■ Exp 2: T = 150 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 3.2 bar, C<sub>0</sub> = 500 mg/L, m<sub>cat</sub> = 1g;

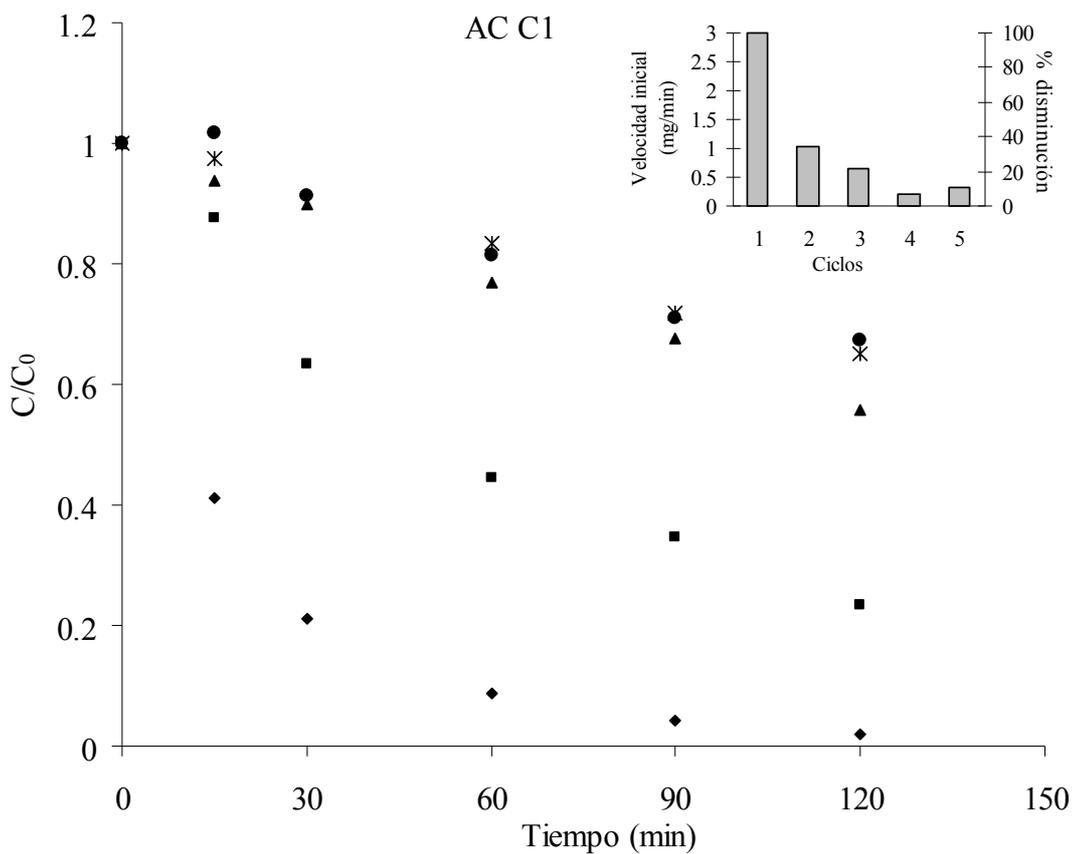
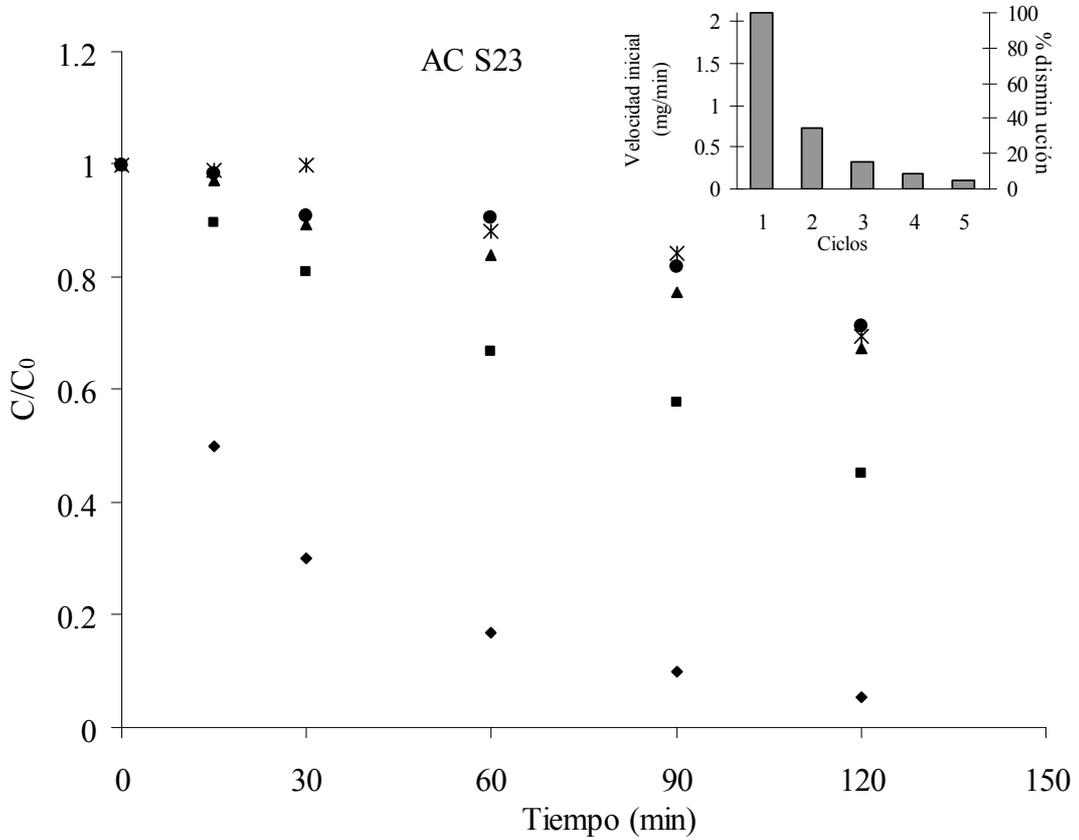
▲ Exp 3: T = 120 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.68 bar, C<sub>0</sub> = 1000 mg/L, m<sub>cat</sub> = 0.5 g mg/L.



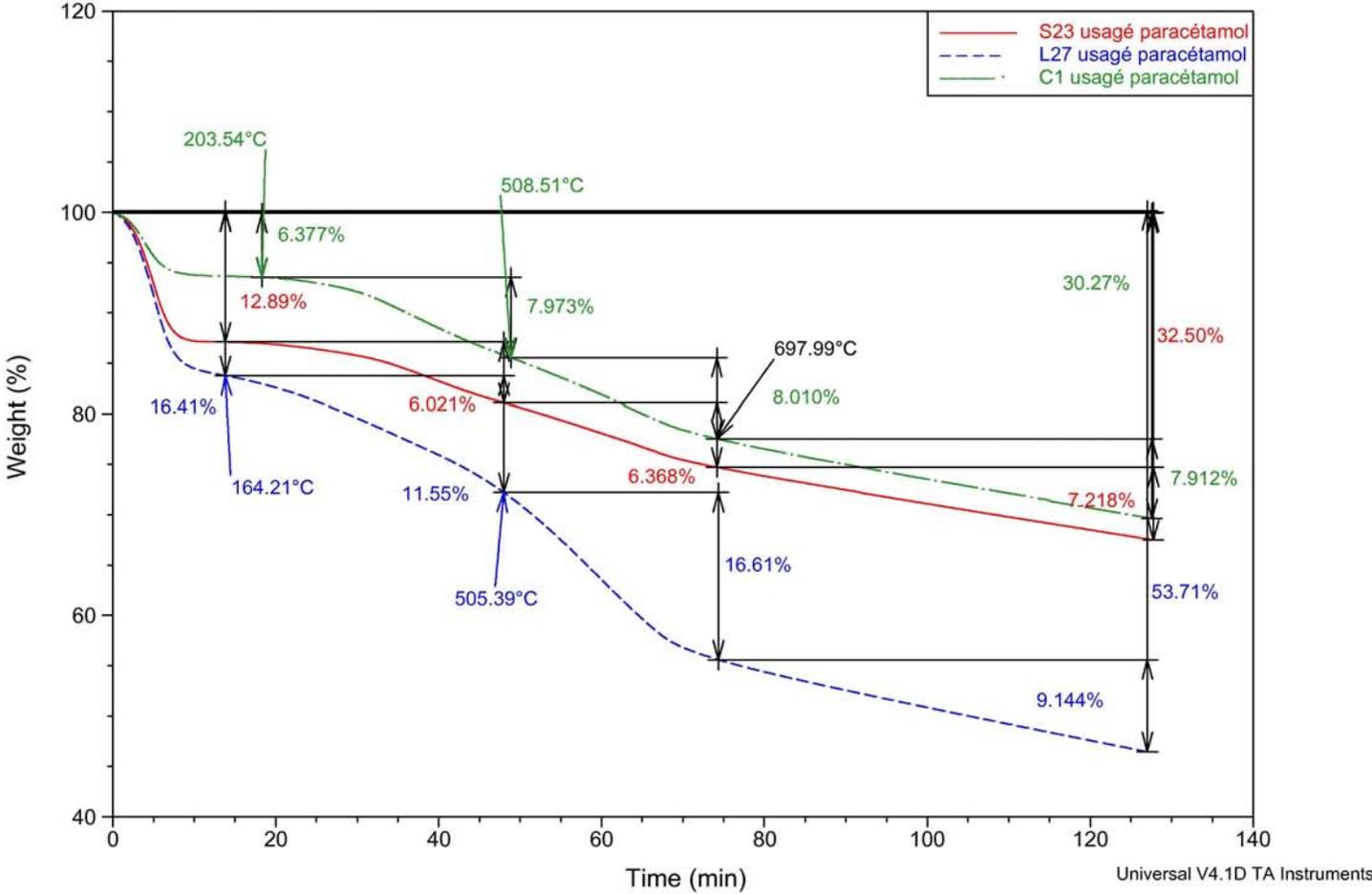
Exp 1, n=3, error promedio 5.5 %			
Tiempo	Conc exp (mg/L)	Conc calc (mg/L)	Error (%)
0	559.6 ± 15.9	560.8	0.2
15	432.3 ± 1.5	423.6	2.0
30	327.5 ± 3.5	320.0	2.3
60	167.7 ± 2.4	151.5	9.7
90	94.6 ± 2.7	78.7	16.8
120	60.9 ± 8.1	59.5	2.3
Exp 2, n=1, error promedio 3.7 %			
0	244.8	253.7	3.6
15	180.7	174.7	3.3
30	120.3	120.2	0.1
60	59.5	57.0	4.3
90	24.9	27.0	8.2
120	13.1	12.8	2.5
Exp 3, n=1, error promedio 1.1 %			
0	688.4	677.9	1.5
30	592.4	601.2	1.5
60	533.2	533.3	0.0
90	469.4	473.0	0.8
120	426.5	419.5	1.6

Anexo 22. Perfiles de concentración contra tiempo para el reuso de los CAs S23 y L27.

◆ ciclo 1, ■ ciclo 2, ▲ ciclo 3, ● ciclo 4, \* ciclo 5. Condiciones:  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 3.2\text{ bar}$ ,  $C_0 = 1000\text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}} = 1\text{ g}$ .



Anexo 23. Termogramas de los carbones L27, S23 y C1 despues de cinco ciclos de CWAO.  
 (T = 150 °C, P<sub>O2</sub> = 3.2 bar, C<sub>0</sub> = 1000 mg/L, m<sub>cat</sub> = 1 g).



Anexo 24. Resultados del ensayo respirométrico del efluente resultante de la oxidación húmeda catalítica del paracetamol.

**Disolución: Efluente de la CWAO paracetamol, Concentración DQO: 98 mg/L**

Variables	Intervalo 1	Intervalo 2	Intervalo 3
X <sub>1</sub>	7210.279 (seg)	15905.230 (seg)	23697.420 (seg)
X <sub>2</sub>	10108.590 (seg)	21844.400 (seg)	26690.760 (seg)
Y <sub>1</sub>	0.00721 (mg/Lseg)	0.00721 (mg/Lseg)	0.00704 (mg/Lseg)
Y <sub>2</sub>	0.00721 (mg/Lseg)	0.00721 (mg/Lseg)	0.00704 (mg/Lseg)
Área del intervalo	24.935 (mg/L)	21.252 (mg/L)	24.244 (mg/L)