



*ugr*

Universidad  
de **Granada**

**TESIS DOCTORAL**

**ELIMINACIÓN DE TETRACICLINAS DE LAS  
AGUAS MEDIANTE PROCESOS AVANZADOS DE  
OXIDACIÓN, CARBONES ACTIVADOS Y  
ADSORBENTES OBTENIDOS A PARTIR DE  
LODOS DE DEPURADORA**

**Carla V. Gómez Pacheco**

**Granada, 2011**

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: Carla V. Gómez Pacheco  
D.L.: GR 2257-2011  
ISBN: 978-84-694-3607-3



**ELIMINACIÓN DE TETRACICLINAS DE LAS AGUAS MEDIANTE  
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN, CARBONES ACTIVADOS Y  
ADSORBENTES OBTENIDOS A PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA**

**por**

**Carla V. Gómez Pacheco**

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por  
la Universidad de Granada

Fdo.: Carla V. Gómez Pacheco

Los Directores de la Tesis:

Dr. José Rivera Utrilla  
Catedrático de Química Inorgánica de la  
Universidad de Granada

Dr. Manuel Sánchez Polo  
Prof. Titular de Química Inorgánica  
de la Universidad de Granada

Dr. Jesús J. López Peñalver  
Técnico Superior  
Supervisor Responsable  
Unidad Radiología Experimental  
Centro de Instrumentación Científica  
de la Universidad de Granada



José Rivera Utrilla, Catedrático de Química Inorgánica, Manuel Sánchez Polo, Profesor Titular de Química Inorgánica y Jesús J. López Peñalver Técnico Superior, Supervisor Responsable de la Unidad de Radiología Experimental del Centro de Instrumentación Científica

**CERTIFICAN QUE,**

Carla V. Gómez Pacheco, Licenciada en Ciencias Químicas, ha realizado la Tesis Doctoral titulada **“Eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora.”** en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada para aspirar al grado de Doctor en Química, reuniendo las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Granada, a 18 de febrero del 2011.

Fdo.: José Rivera Utrilla  
Catedrático de Química Inorgánica de la  
Universidad de Granada

Fdo.: Manuel Sánchez Polo  
Prof. Titular de Química Inorgánica  
de la Universidad de Granada

Dr. Jesús J. López Peñalver  
Técnico Superior  
Supervisor Responsable  
Unidad Radiología Experimental  
Centro de Instrumentación Científica  
de la Universidad de Granada



## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha supuesto un largo proyecto que ha ocupado los últimos cuatro años y medio de trabajo, durante los cuales he recibido ayuda y apoyo de un gran número de personas a las que quiero y debo mi más sincero agradecimiento.

Quisiera empezar en agradecer a la agencia MAE-AECI, España y CONICYT, Chile, dos grandes instituciones que han confiado en mi capacidad profesional y me han otorgado becas para la realización de esta tesis.

Mi agradecimiento de manera especial a la dedicación y el apoyo de mis directores de Tesis. Gracias a Pepe Rivera por sus valiosos aportes humanos y profesionales, sin los cuales no habría sido posible la realización de este trabajo. Gracias a Manolo, por su apoyo en el desarrollo de nuevos proyectos y sus ganas de ayudar. Mi más cariñoso agradecimiento a Jesús, por sus inagotables consejos científicos y humanos, por su amistad y cercanía

No puedo dejar de dar las gracias a mis directores de Tesis sin incluir también a la Dra. Isa, y Dra. M<sup>a</sup> Ángeles, han sido un gran apoyo por su cercanía y consejos que los cuales han sido muy importantes en el desarrollo de esta tesis.

Dar las gracias a mis compañeros del Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, en especial quiero agradecer a todo el departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia.

Quisiera agradecer al grupo fotocatalisis y espectroscopía para aplicaciones medioambientales (unidad asociada al CSIC) de la Universidad de las Palmas de Gran Canaria, donde me han acogido para la realización de la suficiencia investigadora, en especial a los Doctores José Miguel Doña, Oscar Gonzáles y José Alberto Herrera.

Gracias a la Dra. Alegría de Química Analítica, por su colaboración para cuantificar mis queridas tetraciclinas, también quiero agradecerle su especial apoyo y preocupación, eres un gran ejemplo a seguir.

A los miembros de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, especialmente a Juan Moliz por su asesoramiento e inestimable ayuda.



Muchas gracias a la empresa depuradora de aguas de Motril, que se han mostrado siempre dispuestos a colaborar en el desarrollo de esta Tesis.

Gracias a todos los compañeros de pasillo, ha sido un placer cruzar una sonrisa con vosotros cada día. Quisiera detenerme un momento en agradecer en especial a Pauli, por regalarme tu amistad y darme mucha tranquilidad en momentos complicados, gracias!

Por supuesto, agradecer a mis compañeros del grupo de carbones, a Sergio, Luisa, María, Marta, Hanka, Nahúm, Mahmoud, Inma, Zula, Raúl, Valente y a los profesores Agustín, Paco Pepe, Paco, Vicky, Miguel Ángel y Carlos.

Gracias a Pepe Méndez, por tu apoyo y ayuda en la paz y ciencia, gracias a Africa y Luther, por traer alegría en cada visita y por la amistad que hemos formado. Gracias por sus consejos y cariño.

Infinitas gracias Gonso, hiciste que los días en el labo no fueran tan largos, gracias por tus hojas de Excel y por todo tu apoyo tanto profesional como personal, ahora soy algo más popera gracias a ti, pero muy poco eh!

Mil gracias a mis amigos Manu, Javi, David, novias y esposas incluidas, han sido una parte importante en esta tesis. Gracias también a mis grandes amigos, solo nombrare uno de cada sitio en representación de todos, Lily, Mariela, Candy, Lidia, Nata, Rein, el Triangulo... etc por su apoyo desde los inicios, sin ellos el resultado hubiera sido cualquier otro.

Gracias a mi Familia, a mi hmno, por traer a su familia y darme apoyo, en especial a mi niño hermoso Kurumi, trajiste una parte importante de alegría en el transcurso de estos años, gracias por tu sonrisa y por recordarme la pasión en cada descubrimiento.

... y a todos aquellos quienes hicieron posible que este trabajo viera la luz así como a quienes aportaron al mismo con ideas, indicaciones, consejos, tiempo y recursos.

---

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral ha sido financiado gracias. A la Junta de Andalucía proyecto RMN 3823 y al MEC y Fondos Feder mediante el proyecto CTQ2007-67792-C02-01/PPQ.

Esta Tesis doctoral ha sido realizada con la ayuda de una beca predoctoral concedida por el Ministerio de Asuntos Exteriores y de Cooperación a través de la Agencia Española de Cooperación Internacional MAE-AECI, (España) y la beca para estudios de doctorado en el extranjero por gestión 26080079, concedida por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, CONICYT, Gobierno de Chile.



*A mis Padres,  
cuyo esfuerzo hizo posible  
el logro de este día.*



## CONTENIDOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Los resultados experimentales de esta Tesis y la discusión de los mismos se presentan en esta Memoria divididos en seis Capítulos.

El **Capítulo 1**, dedicado a la introducción del trabajo desarrollado en la Tesis, comienza analizando la problemática actual de la contaminación de las aguas por los antibióticos como contaminantes emergentes, específicamente las tetraciclinas. Al final del Capítulo se exponen los objetivos de la Tesis.

En el **segundo Capítulo** se estudia la valorización de lodos activados como materiales precursores de adsorbentes en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua. Para ello, se estudia la preparación de materiales adsorbentes a partir de lodos de depuradora mediante la optimización de experimentos, considerando diferentes variables experimentales. Este Capítulo recoge la descripción de las técnicas experimentales de obtención y caracterización de los materiales adsorbentes, así como los resultados obtenidos relacionados con la caracterización de los experimentos de adsorción.

En el **tercer Capítulo** se estudia el comportamiento de carbones activados comerciales de diferentes características texturales y químicas, así como de los adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora, en los procesos de adsorción de tetraciclinas en fase acuosa. Concretamente, en este Capítulo, se abordan los procesos de adsorción de las tetraciclinas (tetraciclina, oxitetraciclina y clorotetraciclina), tanto en régimen estático como en dinámico, en aguas ultrapuras, superficiales, subterráneas y residuales urbanas. Se analizan las isothermas de adsorción y se evalúa, también, la influencia de la naturaleza química de la disolución (pH y fuerza iónica), así como la influencia de la presencia de bacterias en los procesos de adsorción (bioadsorción).

Algunos de los resultados obtenidos en el Capítulo 3 son de gran importancia para estudiar, en el **Capítulo 4**, el comportamiento de los carbones activados como iniciadores/promotores del proceso de ozonización de las tetraciclinas. Así, en este

Capítulo se analiza la efectividad del ozono y de las tecnologías basadas en el uso simultáneo de ozono-peróxido de hidrógeno, ozono-carbón activado y ozono-lodo activado en la eliminación de las tetraciclinas; además, se estudia la evolución del carbono orgánico total y la biodegradabilidad de los subproductos de la ozonización mediante la obtención de la demanda química y biológica de oxígeno. Por último, se analiza la toxicidad del sistema durante los diferentes tratamientos.

El **Capítulo 5** abarca el estudio de la eficiencia de la radiación UV en la fotodegradación directa e indirecta de las tetraciclinas con lámparas de baja y media presión. Para ello, se realiza un estudio cinético y se analiza la influencia de las distintas variables operacionales, así como la evolución de la concentración del carbono orgánico total y la toxicidad del sistema durante la fotodegradación de las tetraciclinas.

El **Capítulo 6** se centra en el uso de la radiación gamma como Proceso Avanzado de Oxidación/Reducción para la eliminación de tetraciclinas de las aguas. Se estudia la cinética de descomposición, la influencia de las distintas variables operacionales, los mecanismos de reacción y su aplicación en aguas potables y residuales.

Como resultado del trabajo de investigación realizado durante el desarrollo de esta Tesis, hasta la fecha, se han publicado los siguientes artículos y patente:

- López-Peñalver JJ, Sánchez-Polo M, Gómez-Pacheco CV, Rivera-Utrilla J: Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes. J Chem Technol Biotechnol 2010, 85(10):1325-1333.
- J.J. López-Peñalver, C.V. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla Degradation of tetracyclines in different water matrix by advanced oxidation/reduction processes. Chemical Engineering Journal (enviado).
- Patente: “Materiales de carbón preparado mediante activación química de lodos biológicos” Número de publicación: 2331171.

Los resultados más relevantes de esta Tesis se han presentado en los siguientes congresos:

- IX Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC'07). Teruel, Octubre de 2007.
- Ozone & Related Oxidants (IOA-EA<sub>3</sub>G). Bruselas, Bélgica, Mayo de 2008.
- The anual World Conference on CARBON. Biarritz, Francia, Junio de 2009.
- 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-2). Nicosia, Chipre, Septiembre de 2009.
- Carbons for Energy Storage and Environmetal Protection (CESEP'09). Málaga, Octubre de 2009.
- X Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC'09). Girona, Mayo de 2010.





# ÍNDICE



<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b> .....	29
<b>ABREVIACIONES</b> .....	31
<b>1. LOS FÁRMACOS COMO CONTAMINANTES DE LAS AGUAS</b> .....	35
<b>2. LAS TETRACICLINAS COMO CONTAMINANTES DEL MEDIO</b>	
<b>AMBIENTE</b> .....	45
<b>2.1. Síntesis y usos de las tetraciclinas</b> .....	45
<b>2.2. Características Físico-Químicas de las tetraciclinas</b> .....	46
<b>2.3. Características farmacocinéticas de las tetraciclinas</b> .....	49
<b>2.4. Las tetraciclinas en el medio ambiente</b> .....	49
<b>3. ELIMINACIÓN DE TETRACICLINAS DE LAS AGUAS. SISTEMAS</b>	
<b>DE TRATAMIENTO</b> .....	56
<b>3.1. Sistemas convencionales</b> .....	56
<b>3.2. Tratamiento de adsorción sobre carbón activado</b> .....	61
<b>3.3. Procesos avanzados de oxidación</b> .....	62
3.3.1. Ozonización .....	64
3.3.2. Fotooxidación .....	64
3.3.3. Radiólisis .....	64
<b>4. OBJETIVOS DEL TRABAJO DESARROLLADO EN LA PRESENTE</b>	
<b>TESIS DOCTORAL</b> .....	70
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	73
<b>CAPÍTULO II. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES A PARTIR DE LODOS</b>	
<b>DE DEPURADORA</b> .....	91
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	93
<b>1.1. Tratamientos de los lodos de depuradora</b> .....	93
<b>1.2. Procesos de producción de carbones activados comerciales</b> .....	95
1.2.1. Activación física .....	96

1.2.2. Activación Química .....	97
1.2.3. Aglomeración.....	99
<b>1.3. Motivación para la preparación de adsorbentes a partir de lodos de depuradora .....</b>	<b>100</b>
<b>1.4. Objetivos .....</b>	<b>101</b>
<b>2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>102</b>
<b>2.1. Origen y características de los lodos de partida .....</b>	<b>102</b>
<b>2.2. Preparación de los carbones activados a partir de lodos .....</b>	<b>103</b>
<b>2.3. Aglomerantes utilizados .....</b>	<b>103</b>
<b>2.4. Caracterización textural y química de los carbones activados .....</b>	<b>105</b>
2.4.1. Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K y CO <sub>2</sub> a 273 K.....	105
2.4.1.1. Aplicación del modelo BET.....	106
2.4.1.2. Aplicación del modelo de Dubinin-Radushkevich.....	107
2.4.2. Porosimetría de mercurio.....	109
2.4.3. Fluorescencia de Rayos X .....	110
2.4.4. Difracción de Rayos X.....	111
2.4.5. Determinación del pH del punto de carga cero.....	111
2.4.6. Caracterización de grupos ácidos y básicos superficiales .....	112
2.4.7. Microscopia electrónica de barrido .....	112
<b>2.5. Adsorción de contaminantes de las aguas sobre los carbones activados procedente de lodos .....</b>	<b>113</b>
<b>2.6. Análisis multivariado del proceso de obtención de los carbones activados a partir de lodos .....</b>	<b>115</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>117</b>
<b>3.1. Características químicas del lodo de partida .....</b>	<b>117</b>
<b>3.2. Optimización del proceso de activación.....</b>	<b>117</b>
3.2.1. Optimización del proceso de activación sin aglomerante (tipo lineal).....	117

3.2.2. Optimización del proceso de activación con aglomerantes (tipo ortogonal) .....	122
<b>3.3. Caracterización de los carbones activados obtenidos a partir de los lodos .....</b>	<b>127</b>
3.3.1. Caracterización textural de los carbones usando como agente aglomerante ácido húmico .....	127
3.3.2. Influencia del agente aglomerante en las propiedades del carbón .....	130
<b>3.4. Adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos sobre los carbones activados obtenidos a partir de lodos .....</b>	<b>138</b>
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>141</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>144</b>

<b>CAPÍTULO III. ELIMINACIÓN DE TETRACICLINAS DE LAS AGUAS MEDIANTE ADSORCIÓN/BIOADSORCIÓN SOBRE CARBONES ACTIVADOS .....</b>	<b>151</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>153</b>
1.1. Adsorción de fármacos sobre carbón activado en fase acuosa .....	157
1.2. Motivación para el estudio de la eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante adsorción/bioadsorción sobre carbones activados .....	158
1.3. Objetivos .....	159
<b>2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>160</b>
2.1. Determinación de las tetraciclinas .....	160
2.2. Carbones activados .....	160
2.2.1. Calorimetría de inmersión .....	160
2.3. Cinéticas de adsorción .....	161
2.3.1. Modelos cinéticos de primer y segundo orden .....	161
2.4. Isotermas de adsorción .....	163

2.4.1. Modelos de isothermas de adsorción .....	163
<b>2.5. Influencia de la naturaleza química de la disolución en la</b>	
<b>adsorción de tetraciclinas.....</b>	<b>165</b>
<b>2.6. Bioadsorción de tetraciclinas.....</b>	<b>166</b>
<b>2.7. Adsorción de tetraciclinas en régimen dinámico .....</b>	<b>167</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>168</b>
<b>3.1. Caracterización textural y química de los carbones activados.....</b>	<b>168</b>
<b>3.2. Cinéticas de adsorción de tetraciclinas sobre carbón activado .....</b>	<b>171</b>
3.2.1. Cinéticas de adsorción de TC sobre los carbones activados preparados	
a partir de lodos de depuradora.....	171
3.2.1.1. Modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo	
orden.....	172
3.2.2. Cinéticas de adsorción de las tres tetraciclinas sobre carbón	
activado comercial .....	177
3.2.2.1 Modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo	
orden .....	178
<b>3.3 Isothermas de adsorción.....</b>	<b>179</b>
<b>3.4. Influencia de las variables operacionales en el proceso</b>	
<b>de adsorción de tetraciclinas sobre carbón activado .....</b>	<b>185</b>
3.4.1. Influencia del pH de la disolución .....	186
3.4.2. Influencia de la fuerza iónica del medio .....	187
<b>3.5. Influencia de la presencia de microorganismos en la adsorción</b>	
<b>de tetraciclinas sobre carbón activado.....</b>	<b>188</b>
<b>3.6. Influencia de la matriz química del agua en el proceso de adsorción</b>	
<b>de las tetraciclinas.....</b>	<b>191</b>
<b>3.7. Adsorción de tetraciclina en régimen dinámico. Influencia de las</b>	
<b>características químicas de las agua .....</b>	<b>193</b>
<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>197</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>199</b>

<b>CAPÍTULO IV. OZONIZACIÓN DE TETRACICLINAS EN FASE ACUOSA CON LA PARTICIPACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO, CARBÓN ACTIVADO O LODOS BIOLÓGICOS ACTIVADOS .....</b>	<b>205</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>207</b>
<b>1.1. Ozonización de aguas contaminadas.....</b>	<b>207</b>
1.1.1. Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno.....	212
1.1.2. Ozonización catalizada .....	213
<b>1.2. Sistema biológico de lodos activados en el tratamiento de aguas .....</b>	<b>216</b>
<b>1.3. Motivaciones para llevar a cabo el estudio de la eliminación de tetraciclinas mediante los sistemas O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/carbón activado, y O<sub>3</sub>/lodo activado.....</b>	<b>218</b>
<b>1.4. Objetivos.....</b>	<b>219</b>
<b>2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>219</b>
<b>2.1. Reactivos.....</b>	<b>219</b>
<b>2.2. Ozonización de las tetraciclinas.....</b>	<b>220</b>
<b>2.3. Preparación del lodo biológico activado .....</b>	<b>221</b>
<b>2.4. Parámetros de control del lodo biológico activado.....</b>	<b>223</b>
2.4.1. Estudio de tiempo de residencia hidráulico o carga volumétrica (HRT).....	223
2.4.2. Determinación de la concentración de sólidos en suspensión en el reactor biológico (MLSS) .....	223
2.4.3. Determinación de la razón de sedimentabilidad (RS30).....	224
2.4.4. Determinación del índice volumen de lodo (IVL).....	224
2.4.5. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en el medio de cultivo.....	224
2.4.6. Determinación de demanda bioquímica de oxígeno (DBO).....	225
<b>2.5. Determinación de las variables experimentales de los procesos de ozonización de las tetraciclinas.....</b>	<b>226</b>
2.5.1. Determinación de la concentración de ozono .....	226



2.5.2. Determinación del pH.....	226
2.5.3. Determinación de concentración de tetraciclina .....	226
2.5.4. Determinación del carbono orgánico total.....	227
2.5.5. Determinación de la toxicidad del medio .....	227
<b>2.6. Recolección y caracterización de aguas .....</b>	<b>228</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>228</b>
<b>3.1. Ozonización de tetraciclinas .....</b>	<b>228</b>
<b>3.2. Influencia de las variables operacionales en la ozonización de las Tetraciclinas .....</b>	<b>230</b>
3.2.1. Influencia del pH de la disolución .....	230
3.2.2. Influencia de la concentración de iniciadores de radicales .....	231
3.2.3. Influencia de la adición de carbón activado.....	233
3.2.4. Influencia de la composición química del agua .....	236
<b>3.3. Eliminación de tetraciclina mediante el tratamiento combinado ozono-lodo biológico activado.....</b>	<b>238</b>
3.3.1. Acondicionamiento del reactor de tratamiento biológico con lodos Activados .....	238
3.3.2. Degradación de la tetraciclina mediante ozonización. Análisis de DQO y de DBO durante la ozonización .....	241
3.3.3. Tratamiento combinado de ozonización-lodo biológico activado para la degradación de TC .....	243
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>247</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>250</b>

## **CAPÍTULO V. DEGRADACIÓN DE TETRACICLINAS DE LAS AGUAS**

<b>POR FOTOOXIDACIÓN CON RADIACIÓN ULTRAVIOLETA.....</b>	<b>259</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>261</b>

<b>1.1. Procesos avanzados de oxidación basados en la radiación UV</b> .....	261
<b>1.2. Radiación ultravioleta</b> .....	262
<b>1.3. Fuentes de radiación ultravioleta</b> .....	263
1.3.1. Lámparas UV de baja presión .....	264
1.3.2. Lámparas UV de media presión.....	265
<b>1.4. Reacciones fotoquímicas directas</b> .....	266
<b>1.5. Reacciones fotoquímicas indirectas</b> .....	267
1.5.1. Sistema de tratamiento basado en radiación ultravioleta/peróxido de hidrógeno (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	268
<b>1.6. Efecto del tipo de matriz (agua) en el proceso de fotólisis</b> .....	269
<b>1.7. Motivaciones para llevar a cabo el estudio de degradación de tetraciclinas de las aguas por fotooxidación con radiación ultravioleta</b> .....	270
<b>1.8. Objetivos</b> .....	271
<b>2. EXPERIMENTAL</b> .....	272
<b>2.1. Reactivos</b> .....	272
<b>2.2. Dispositivo experimental de irradiación UV</b> .....	272
<b>2.3. Recolección y caracterización de aguas</b> .....	273
<b>2.4. Métodos analíticos</b> .....	274
2.4.1. Determinación de la concentración de tetraciclinas.....	274
2.4.2. Determinación de la concentración de atrazina .....	274
2.4.3. Determinación de la concentración de carbono orgánico total .....	274
2.4.4. Determinación de la toxicidad .....	274
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	275
<b>3.1. Fotólisis de las TCs con la lámpara de baja presión</b> .....	275
3.1.1. Efecto de la concentración inicial de TCs.....	275
3.1.2. Efecto del pH inicial de la disolución .....	280
3.1.3. Fotooxidación de las TCs en presencia del fotoiniciador de radicales. Peróxido de hidrógeno .....	282

3.1.4. Efecto de la matriz (agua) en el proceso de fotólisis de las tetraciclinas .....	285
3.1.5. Toxicidad y TOC en la fotólisis de tetraciclinas .....	287
3.1.5.1. Evolución del TOC en la fotodegradación de tetraciclinas .....	287
3.1.5.2. Toxicidad del sistema durante la degradación de las TCs .....	289
<b>3.2. Fotólisis de TCs con lámpara de media presión .....</b>	<b>293</b>
3.2.1. Influencia de la potencia de la lámpara.....	293
3.2.2. Efecto de la concentración inicial de TCs.....	296
3.2.3 Influencia del pH de la disolución en la fotodegradación de las tetraciclinas .....	301
3.2.4. Fotooxidación de las TCs en presencia de fotoiniciadores de radicales. Peróxido de hidrógeno .....	302
3.2.5. Aplicabilidad de la radiación UV en la degradación de las tetraciclinas en aguas de distinta composición química.....	305
3.2.6. Influencia de la presencia de materia orgánica natural .....	306
<b>4. Comparación de la fotodegradación de tetraciclinas con lámpara de baja y media presión.....</b>	<b>308</b>
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>309</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>311</b>

## **CAPÍTULO VI. OXIDACIÓN/REDUCCIÓN DE LAS TETRACICLINAS**

<b>MEDIANTE IRRADIACIÓN GAMMA.....</b>	<b>317</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>319</b>
<b>1.1. Fundamentos de la radiólisis de aguas .....</b>	<b>319</b>
<b>1.2. Motivaciones para llevar a cabo la eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante el uso de irradiación gamma .....</b>	<b>326</b>
<b>1.3. Objetivos.....</b>	<b>327</b>

<b>2. EXPERIMENTAL</b> .....	328
<b>2.1. Materiales</b> .....	328
<b>2.2. Fuente de irradiación</b> .....	328
<b>2.3. Métodos analíticos</b> .....	328
<b>2.4. Determinación del rendimiento radioquímico, G</b> .....	329
<b>2.5. Determinación de los valores <math>D_{0,5}</math> y <math>D_{0,9}</math></b> .....	329
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	330
<b>3.1. Degradación de la TC mediante radiación gamma</b> .....	330
<b>3.2. Influencia de las variables operacionales</b> .....	336
3.2.1. Efecto de la concentración inicial de TC .....	336
3.2.2. Influencia de la tasa de dosis .....	339
3.2.3. Influencia del pH .....	339
3.2.4. Influencia de la presencia de peróxido de hidrogeno.....	341
3.2.5. Efecto de la presencia de los aniones $Cl^-$ , $NO_3^-$ , $NO_2^-$ o $CO_3^{2-}$ .....	342
3.2.6. Efecto de la presencia de materia orgánica.....	346
3.2.7. Influencia de la presencia de oxígeno.....	347
3.2.8. Influencia de la matriz de agua en la radiólisis de las TCs .....	347
<b>3.3. Carbono orgánico total y toxicidad del medio</b> .....	350
3.3.1. Carbono orgánico total del medio.....	350
3.3.2. Toxicidad del medio .....	351
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	354
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	356
 <b>ARTICULO Y PATENTE PUBLICADOS HASTA LA FECHA</b> .....	 361





**CAPÍTULO I**  
**INTRODUCCIÓN**



**Abreviaciones**

<b>AME</b>	Ametoxazo
<b>AMOX</b>	Amoxicilina
<b>AUG</b>	Augmentin
<b>CCF</b>	Compuestos farmaceuticos
<b>CEF</b>	Cefalexina
<b>CIP</b>	Ciprofloxacina
<b>CTC</b>	Clorotetraciclina
<b>D<sub>AB</sub></b>	Difusividad molecular
<b>DBO</b>	Demanda biológica de oxígeno
<b>DMC</b>	Demoxiclina
<b>DXC</b>	Doxiciclina
<b>DQO</b>	Demanda química de oxígeno
<b>EDAR</b>	Estación depuradora de aguas residuales
<b>ETC</b>	Epitetetraciline
<b>FLU</b>	Fluoroquinolona
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta resolución
<b>HPLC-DAD</b>	Cromatografía líquida de alta resolución con detector de red de diodos
<b>k</b>	Constante de velocidad



<b>ka</b>	Constante de acidez
<b>LC/MS</b>	Cromatografía líquida
<b>LC/UV</b>	Cromatografía líquida con detector UV
<b>LC/MS/ESI</b>	Cromatografía líquida con masa- ESI
<b>LC/MS/MS</b>	Cromatografía líquida con masa-masa
<b>Log k<sub>ow</sub></b>	Logaritmo de constante octanol- agua
<b>MEC</b>	Meclociclina
<b>MIN/ MCC</b>	Minociclina
<b>NOR</b>	Norfloxacin
<b>OFX</b>	Ofloxacin
<b>OTC</b>	Oxitetraciclina
<b>OH•</b>	Radical hidroxilo
<b>PAO</b>	Proceso avanzado de oxidación
<b>PCR</b>	Reacción en cadena de la polimerasa
<b>PM</b>	Masa molecular
<b>SUL</b>	Sulfonamidas
<b>TC</b>	Tetraciclina
<b>teaA</b>	Epímero A de la tetraciclina
<b>teaB</b>	Epímero B de la tetraciclina

<b>TIL</b>	Tilosina
<b>TMP</b>	Trimetoprim
<b>TOC</b>	Carbono orgánico total



## 1. LOS FÁRMACOS COMO CONTAMINANTES DE LAS AGUAS

La era de los antibióticos comenzó hace varias décadas y ha sido uno de los más grandes logros en la medicina actual para el control de la mayoría de las enfermedades infecciosas, especialmente las bacterianas. Estos fármacos pueden ser clasificados de varias maneras según su estructura química, su tipo de acción o su espectro de actividad [1].

Un tema de interés actual es el posible desarrollo de bacterias resistentes a los antibióticos como resultado de la exposición de efluentes sin tratar de hospitales y de aguas residuales domésticas [2-5]. A esto hay que sumar los efectos genotóxicos de algunas drogas y la alteración endocrina inducida por hormonas sintéticas o naturales [6]. Los efectos de la combinación de todos estos factores a largo plazo sobre los organismos todavía son desconocidos.

El uso clínico de los antibióticos comenzó con la aplicación terapéutica de las sulfonamidas en la década de los años 30 [7] y, a inicios de los 40, la penicilina estaba ampliamente disponible en casi todo el mundo [8]. Para 1941 casi todas las cepas de *Staphylococcus aureus* eran susceptibles a la penicilina; no obstante, ya en 1944 se conocen los primeros casos de resistencia por medio de β-lactamasas [9]. Hoy día, prácticamente, el 95 % de las cepas son resistentes a la penicilina.

Durante los años 40 y principios de los 50 se introdujeron varios tipos de nuevos antibióticos naturales y semi sintéticos; sin embargo, esto trajo un problema mayor como es el de la multiresistencia. Para 1953, se describió, durante una epidemia en Japón, la primera cepa multiresistente de *Shigella* [10]. Este aislamiento exhibía resistencia a cloranfenicol, tetraciclina, estreptomina y sulfanilamidas. Desde entonces, esta problemática ha ido en un aumento vertiginoso en todo el mundo, al extremo de que para todo tipo de antibióticos ya se han descrito aislamientos de bacterias resistentes, siendo muy probable que pronto se encuentren cepas para las cuales no exista tratamiento alguno, esto es debido a la facilidad con que las bacterias adquieren estos factores de resistencia [11]. El uso indiscriminado de antibióticos en las

prácticas médicas, veterinarias y agrícolas han conllevado a un incremento de la presencia de los mismos en el ambiente, apareciendo cepas bacterianas resistentes en la descarga hacia el ambiente de de estos fármacos y bacterias resistentes a los mismos [11,12].

Los Compuestos Cosméticos y Farmacéuticos (CCF) constituyen un tipo de microcontaminantes de relevancia creciente en el ámbito de la contaminación de cauces de aguas superficiales y subterráneas a lo largo de esta última década [13]. En el estudio de los CCF se suelen incluir, además de las sustancias activas presentes en la formulación de compuestos farmacéuticos, los ingredientes de productos de cuidado personal (champús, lociones corporales, protectores solares, etc.) y las hormonas naturales (ej. estrona, estradiol, estriol) o sintéticas (ej. etinilestradiol, principal constituyente de los anticonceptivos). En general, se trata de un grupo de compuestos muy amplio en lo que respecta a su estructura molecular, propiedades fisico-químicas y persistencia [14-18].

En la actualidad, se están utilizando miles de principios activos para sintetizar un número mucho mayor de medicamentos. Tomando como ejemplo el ámbito de la UE, se están utilizando aproximadamente 3.000 sustancias diferentes sólo en medicina humana, pertenecientes a grupos terapéuticos tales como analgésicos, anti-inflamatorios, anticonceptivos, antibióticos, reguladores de lípidos, antidepresivos y tranquilizantes, entre otros. Además, existe un número muy importante de fármacos de uso veterinario, principalmente antibiótico y anti-inflamatorio. En cuanto a las perspectivas para los próximos años, se prevé un incremento en el consumo de medicamentos, principalmente debido al envejecimiento paulatino de la población.

Tras la ingestión de los medicamentos, éstos se metabolizan a través de una serie de procesos que se pueden agrupar en dos fases principales. En la primera, el compuesto activo es modificado para mejorar la asimilación, por procesos de hidrólisis, oxidación, reducción, alquilación, mientras que en la segunda predomina la formación de conjugados (glucurónidos o sulfonados) para fomentar la excreción. Por lo tanto, en las aguas puede encontrarse la propia sustancia activa, pero también sus metabolitos e incluso compuestos conjugados. Aunque no frecuentemente, puede darse el caso de que

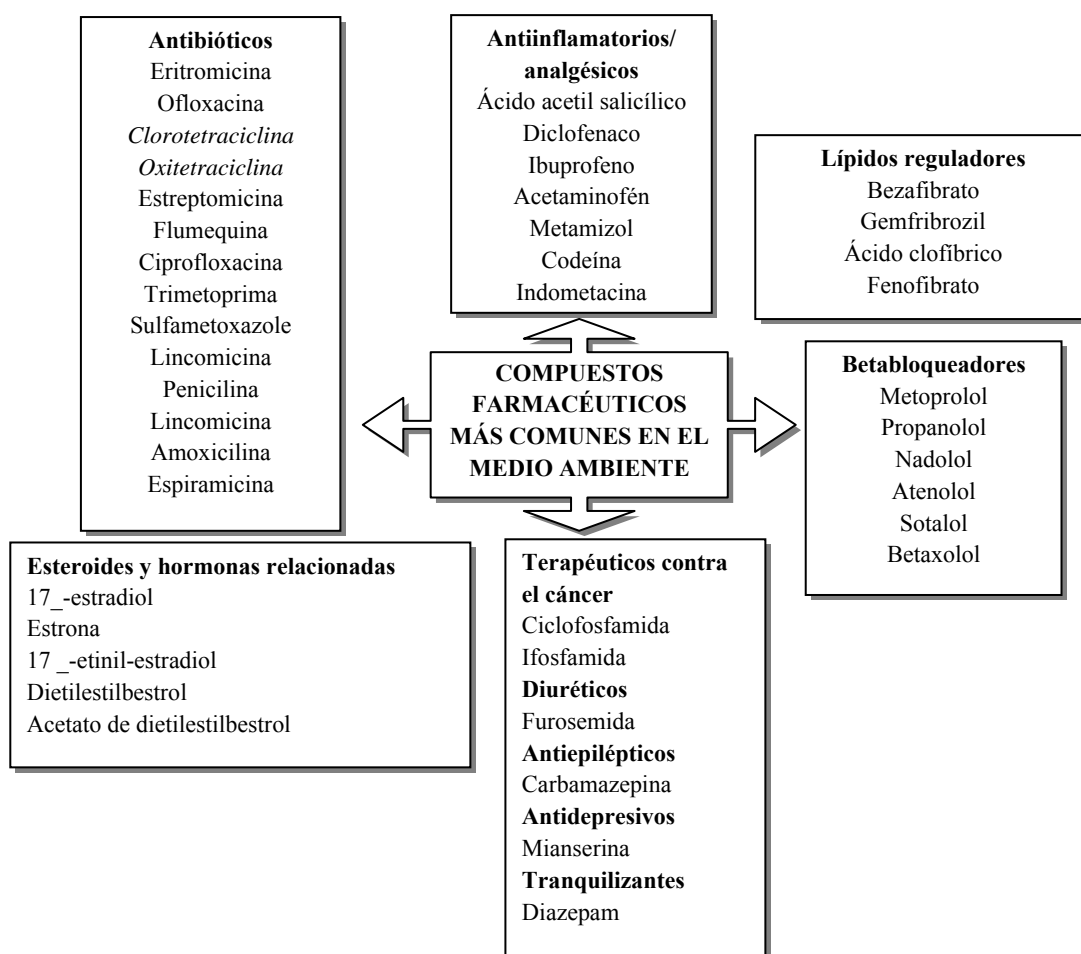
algunos metabolitos puedan presentar un carácter más bioactivo que el compuesto original y, también, que los compuestos conjugados puedan romperse y volver a liberar la sustancia activa original. Todas estas etapas y procesos indican la complejidad que supone tan sólo la determinación y el seguimiento de este tipo de sustancias en el medio ambiente.

La principal inquietud radica en que los principios activos sintetizados para la formulación de fármacos han sido diseñados con el objetivo de producir efectos biológicos, los cuales, a su vez, pueden extenderse a los organismos acuáticos que habitan en los diversos sistemas ambientales afectados (ríos, lagos, aguas subterráneas, etc.). Incluso existe cierta preocupación sobre los posibles efectos que pudieran tener trazas de este tipo de compuestos en aguas potables sobre los seres humanos, si bien esto resulta muy improbable debido a que para una ingestión media de agua potable de 2 litros día con una concentración de compuesto farmacéutico de 1 µg/L (rango normal en aguas residuales y mil veces superior al rango detectado en aguas potables), harían falta unos 550 años para consumir la dosis media de un fármaco adquirido en farmacia (400 mg).

En diversos artículos [19,20] se ha determinado que el riesgo derivado de la toxicidad aguda es improbable, aunque existen dudas razonables en relación a los efectos crónicos que la exposición continuada a muy bajas concentraciones de CCFs pueda suponer para los organismos acuáticos. Para dilucidar este dilema sería conveniente disponer de estudios de toxicidad que abarcasen su ciclo de vida completo. En efecto, hay indicios de que, tras un contacto continuado, se podrían producir cambios importantes, aunque imperceptibles en periodos cortos, y, por lo tanto, difíciles de distinguir de la evolución natural. Merecen una atención especial, por su relevancia, aquellos compuestos que puedan alterar el sistema nervioso y endocrino de los organismos expuestos, tales como los estrógenos y los antidepresivos, además de aquellos que tengan tendencia a bioacumularse en los organismos acuáticos.

Los compuestos farmacéuticos y sus metabolitos han atraído la atención de la comunidad científica internacional debido a que se están detectando frecuentemente en

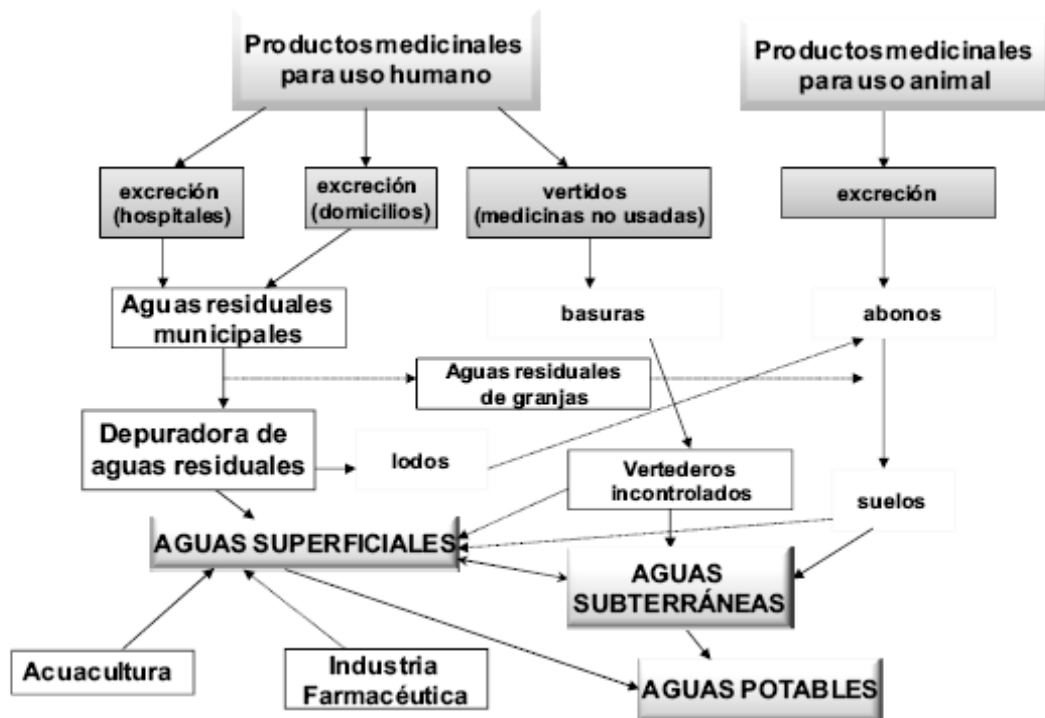
el medio ambiente (efluentes de plantas depuradoras, aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas de mar) [21-24]. Las principales categorías de compuestos farmacéuticos para consumo humano y los productos más comúnmente encontrados en el medio ambiente se muestran en la Figura I.1 [22,24-26]. Además, muchos de los compuestos farmacéuticos sufren transformaciones o degradaciones en el cuerpo humano [27], en las plantas depuradoras [28], en procesos bióticos como la hidrólisis [29] y/o abióticos como la fotólisis [30,31], dando lugar a una variedad significativa de metabolitos o subproductos en el medio ambiente acuático.



**Figura I.1.** Compuestos farmacéuticos más comunes detectados en el medio ambiente.

Los CCF pueden llegar a las aguas subterráneas o superficiales por medio de un complejo entramado de vías (Figura I.2). No obstante, la principal corriente de transporte la constituyen las aguas residuales, a las que llegan los medicamentos tras ser metabolizados, en mayor o menor medida, y, finalmente, excretados por la orina y las

heces. La utilización de productos de cuidado personal (champús, perfumes, cremas, etc.), así como el vertido directo de los medicamentos sobrantes o caducados a través de los desagües, es otra vía de entrada importante a tener en cuenta. Algunos medicamentos caducados se depositan como residuos sólidos urbanos, lo que explica la presencia de compuestos farmacéuticos en los vertederos. Los lixiviados procedentes de los mismos constituyen, por lo tanto, otra vía para el transporte de CCFs hacia los medios acuáticos. Los fármacos de uso veterinario, junto con los aditivos presentes en los piensos (antibióticos, hormonas, etc.), también pueden acabar contaminando las aguas a través de la utilización del estiércol como fertilizante.



**Figura I.2.** Posible origen de residuos farmacéuticos en el medio ambiente acuático.

Las industrias productoras de compuestos farmacéuticos pueden ser otro origen de vertido de estos compuestos al medio acuático. Sin embargo, con las normativas cada vez más estrictas y la implementación de tecnologías limpias en los procesos de fabricación, hay razones fundadas para creer que esta vía supone una contribución mínima.



Los hospitales se caracterizan por tener un elevado consumo de agua, 750 L/cama.día [32] en comparación con un consumo doméstico medio 100 L/persona.día. En general, los efluentes hospitalarios son aguas muy complejas por la diversidad de compuestos que se utilizan en un complejo hospitalario, tales como agentes de diagnóstico, anestésicos, desinfectantes y una multitud de fármacos que contienen, además del compuesto activo, excipientes y otros aditivos como pigmentos o tintes. En general, estos efluentes hospitalarios presentan una carga contaminante superior a las aguas residuales [33], incluso en lo que respecta a parámetros químicos convencionales. En cuanto a los compuestos farmacéuticos presentes en los efluentes de hospitales, merecen una atención especial los antibióticos y los agentes citostáticos. En estudios realizados en Alemania se ha determinado que el 26% de los antibióticos y la práctica totalidad de los agentes citostáticos son consumidos en hospitales [19].

Como consecuencia de la suma de todas estas vías, la concentración de CCFs en aguas residuales alcanza niveles del orden de  $\mu\text{g/L}$ . Posteriormente, tras pasar por las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs), cada compuesto será eliminado en mayor o menor medida, pudiéndose indicar que, en general, llegan a los cauces de agua superficiales y subterráneas en niveles de decenas de  $\text{ng/L}$ . Este nivel suele ser inferior en las aguas potables, como consecuencia de los procesos aplicados en las plantas de potabilización.

Como ya se ha comentado, los medicamentos son excretados por el hombre sin metabolizar o en forma de metabolitos activos, habiéndose detectado en las aguas residuales, aguas superficiales y aguas subterráneas más de cincuenta sustancias farmacológicamente activas de diversos grupos entre los que se encuentran los analgésicos, antibióticos, antiepilépticos, antidepresivos, antibióticos, antirreumáticos, hipolipemiantes, hormonas esteroideas, etc. [22,34,35].

Las EDARs actuales han sido diseñadas para la eliminación eficaz de materia orgánica y nutrientes; sin embargo, existen numerosas publicaciones [22-24,36-42] que ponen de manifiesto que esto no es extensible a los CCF, ya que algunos de estos compuestos pueden llegar a eliminarse completamente mientras que otros pasan por las diferentes

unidades de las plantas de tratamiento sin sufrir, prácticamente, modificación alguna. El concepto “eliminación” hace referencia a la diferencia de concentraciones de CCF en las corrientes de entrada y salida de la EDAR y abarca diferentes mecanismos de eliminación, tales como la adsorción, volatilización, (bio) transformación (modificación de la estructura molecular) y mineralización (conversión a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en condiciones aerobias o bien a CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en condiciones anaerobias).

Un compuesto se adsorbe sobre los sólidos presentes en el proceso de tratamiento de aguas residuales, fundamentalmente lodo primario y secundario, mediante dos mecanismos diferentes que dependen de su composición química; así, los compuestos lipofílicos se absorben en los sólidos orgánicos, mientras que los compuestos que se encuentren disociados y cargados positivamente, como, por ejemplo, las aminas, pueden establecer interacciones electrostáticas con la superficie de lodo cargada negativamente. Las fragancias son sustancias altamente lipofílicas que son eliminadas en gran medida en las EDARs, hasta el 50% en tratamiento primario y 75% en tratamiento secundario [33,43-45], mediante procesos de adsorción, en el primer caso, y mediante adsorción y biotransformación durante el proceso biológico.

A excepción de las fragancias, en general, los CCF son muy poco volátiles. La biotransformación de CCF en la EDAR ocurre, principalmente, por co-metabolismo, donde los microorganismos metabolizan el sustrato pero no lo utilizan como fuente de carbono ni de energía, ya que su concentración en el agua residual está cinco órdenes de magnitud por debajo de los niveles de materia orgánica (DQO). Por otra parte, algunos compuestos presentan estructuras moleculares muy robustas, lo que dificulta sustancialmente su degradación biológica.

Un ejemplo de ello, lo constituye la carbamacepina [46], tal es así, se propuso como indicador de contaminación de origen antropogénico en medio acuático [47]. Por otro lado, estos compuestos, como por ejemplo ibuprofeno, se transforman con gran eficacia en el tratamiento biológico de las EDARs (>80%). Para los antibióticos, las eficacias de eliminación son, en general, inferiores [33,46], situándose los valores máximos en torno al 60%. En un estudio llevado a cabo en la Universidad de Santiago de Compostela se

han detectado en las aguas residuales concentraciones entre 0.6 y 6.6  $\mu\text{g/L}$  de distintos fármacos (ibuprofeno, naproxeno, carbamacepina, diazepam, diclofenaco, sulfametoxazol, roxitromicina e iopromida) [43].

En un estudio relacionado con el análisis de diversos fármacos en depuradoras de aguas residuales urbanas en Cataluña [48] se han detectado los valores medios, en las aguas de entrada y salida de las depuradoras, que se exponen en la Tabla I.1.

**Tabla I.1.** Concentraciones de fármacos detectadas en aguas residuales y efluentes de depuradoras [48].

Grupo terapéutico	Compuesto	Influyente EDAR	Efluente EDAR
		(ng/L)	(ng/L)
Analgésicos y anti-inflamatorios	Ketoprofeno	451	318
	Naproxeno	99	108
	Ibuprofeno	516	266
	Diclofenaco	250	215
	Acetaminofeno	10194	2102
Antilipemiantes	Ácido clofíbrico	72	28
	Gemfibrozil	155	120
	Bezafibrato	23	10
Antiepilépticos	Carbamacepina	420	410
Antiulcerosos	Ranitidina	188	135
Antibióticos	Azitromiciona	152	96
	Sulfametoxazol	590	390
	Trimetropina	1172	290
Beta-bloqueantes	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propanolol	290	168

Aunque hasta el momento no hay demasiada información al respecto, parece ser que no todos los fármacos son totalmente eliminados de las aguas residuales por medio de los tratamientos convencionales realizados en las estaciones depuradoras de aguas residuales, existiendo, además, evidencias de que muchas de estas sustancias son poco o nada biodegradadas en el medio ambiente [49].

En los tratamientos primarios, los fármacos, como estradiol y agentes perfumantes, pueden ser eliminados por adsorción sobre diversas partículas, mientras que otros, como ibuprofeno, naproxeno, sulfametoxazol y iopromida, siguen permaneciendo en la fase acuosa [43]. En el caso de los antiinflamatorios y antibióticos en el tratamiento biológico se han obtenido eliminaciones entre 30-75% [43].

Los estudios realizados por Drewers y col. [50] con analgésicos, antilipemiantes y anticonvulsivos han demostrado que para todos estos fármacos, excepto para los antiepilépticos, las plantas depuradoras que funcionaban con fango de altas edades mostraban concentraciones inferiores de analgésicos y antilipemiantes en sus efluentes que las depuradoras que operaban con fango de bajas edades. Estos datos concuerdan con otros obtenidos en diversas investigaciones y que se pueden reducir en las siguientes:

- El bezafibrato (10-97%) y el ibuprofeno (12-86%) se eliminan parcialmente en las EDARs, con rendimientos claramente dependientes de la edad del fango [47,51].
- Para el diclofenaco, la reducción es independiente de la edad del fango [51].
- Diversos autores han constatado que la carbamacepina no se elimina de forma significativa a su paso por las depuradoras [35,52-54].
- De los cuatros analgésicos más comúnmente utilizados (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno y diclofenaco), los tres primeros son fácilmente degradados en las depuradoras y sólo el diclofenaco tiene bajos rendimientos de eliminación [21].

Entre el grupo de los antibióticos, las penicilinas se hidrolizan fácilmente en el agua y las tetraciclinas precipitan fácilmente con cationes como el calcio acumulándose en los fangos [22]. La mayor parte de estas sustancias no son totalmente degradadas en las depuradoras de aguas residuales, por lo que son vertidas con los efluentes y acaban en las aguas superficiales y subterráneas [24]. En Alemania se han detectado valores de carbamacepina de hasta más de 1075 ng/L en aguas superficiales [55]. En análisis realizados en el río Ebro [48] los fármacos que se han detectado en mayor cantidad han sido los siguientes, con los valores medios indicados: ibuprofeno (60 ng/L),

acetaminofeno (42 ng/L), gemfibrozil (46 ng/L), carbamacepina (30 ng/L) y atenolol (72 ng/L). Los datos obtenidos en otras publicaciones quedan resumidos en la Tabla I.2.

**Tabla I.2.** Concentraciones de fármacos detectadas en aguas superficiales [22,56].

<b>Tipo de fármaco</b>	<b>Sustancia detectada</b>	<b>Concentración máxima (ng/L)</b>
Antibióticos	Cloranfenicol	355
	Clortetraciclina	690
	Ciprofloxacina	30
	Lincomicina	730
	Norfloxacina	120
	Oxitetraciclina	340
	Roxitromicina	180
	Sulfadimetoxina	60
	Sulfametacina	220
	Sulfametizol	130
	Sufametoxazol	1900
	Tetraciclina	110
	Trimetroprim	710
	Tilosin	280
Antiácidos	Cimetidina	580
	Ranitidina	10
Analgésicos	Codeína	1000
	Acido acetilsalicílico	340
	Carbamacepina	1100
	Diclofenaco	1200
	Aminopirina	340
	Indometacina	200
	Ketoprofeno	120
	Naproxeno	390
	Fenazona	950
Antiinflamatorios y antipiréticos	Ibuprofeno	3400
	Paracetamol	10000
Beta-bloqueantes	Betaxolol	28
	Bisoprolol	2900
	Carazolol	110
	Metoprolol	2200
	Propranolol	590
	Timolol	10
Antilipemiantes	Bezafibrato	3100
	Clofibrato	40
	Gemfibrozil	510
Estimulante	Cafeína	6000

## 2. LAS TETRACICLINAS COMO CONTAMINANTES DEL MEDIO AMBIENTE

### 2.1. Síntesis y usos de las tetraciclinas

A finales de la década de los años cuarenta, y como resultado de la necesidad de nuevos y potentes antibióticos, se desarrollaron las primeras tetraciclinas obtenidas a partir de microorganismos (*Streptomyces*) presentes en muestras de suelos recogidas en diferentes partes del mundo [57]. En el año 1948 se sintetizó el primero de estos compuestos, la clorotetraciclina, y años más tarde se dió a conocer la oxitetraciclina. A partir de este momento, e ininterrumpidamente, se logra, como consecuencia de los avances en el terreno de la bioquímica, la síntesis de nuevas tetraciclinas con la siguiente cronología: tetraciclina, 1952; democlociclina, 1957; metaciclina, 1961; doxiciclina, 1966; minociclina, 1972 y limeciclina, 1976.

Las tetraciclinas (TCs) actúan inhibiendo la síntesis de las proteínas bacterianas. Son agentes bacteriostáticos, con actividad frente a una gran variedad de microorganismos, por lo que se han convertido en antibióticos de uso habitual en seres humanos, en animales y en algunas áreas de la agricultura [58]. Actualmente, el uso en humanos es cada vez menor [59], aunque siguen siendo muy habituales en veterinaria, a pesar de la reciente prohibición que se ha hecho en la Unión Europea de su utilización como promotores del crecimiento. Dentro de las tetraciclinas, la doxiciclina es la más utilizada actualmente en medicina humana y constituye uno de los medicamentos esenciales de la Organización Mundial de la Salud [60]. En España, además de doxiciclina, se encuentran comercializados para uso humano oxitetraciclina, tetraciclina y minociclina.

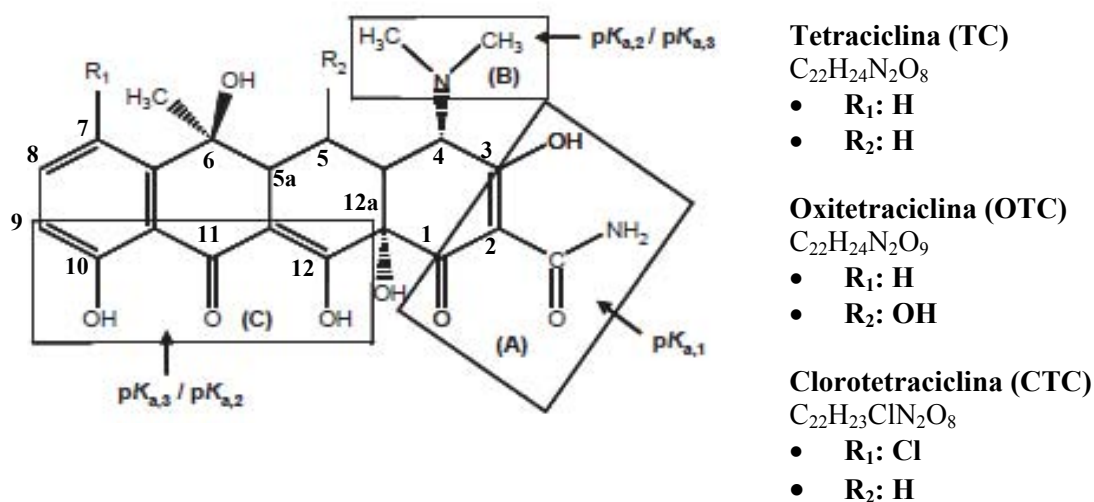
Se considera que entre el 50 y el 80% de las tetraciclinas es recuperable en la orina del animal, debido a varios factores que pueden influir en la eliminación renal, como por ejemplo la edad del animal, el pH de la orina, la ruta de administración, etc.

El empleo a gran escala de tetraciclinas y otros antibióticos en la industria avícola y cárnica es común no sólo dentro de la Unión Europea, sino también en Estados Unidos, China, Sudeste de Asia y Rusia, entre otros [56].

## 2.2. Características Físico-Químicas de las tetraciclinas

La tetraciclina es un polvo cristalino amarillo e inodoro, moderadamente higroscópico, estable al aire pero que al exponerlo a la luz solar en aire húmedo se oscurece [61]. Es soluble en agua (1:10), poco soluble en alcohol (1:100). Soluble en disoluciones de hidróxidos y carbonatos alcalinos, prácticamente insoluble en cloroformo y éter.

La nomenclatura genérica de las tetraciclinas deriva de las sustituciones de cuatro anillos en el núcleo hidronaftaceno (Figura I.3).

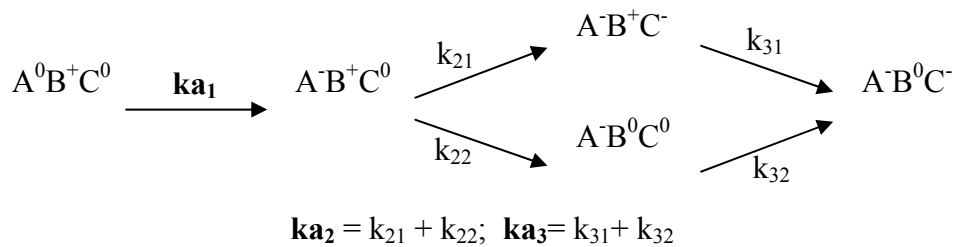


**Figura I.3.** Estructura básica de las tetraciclinas.

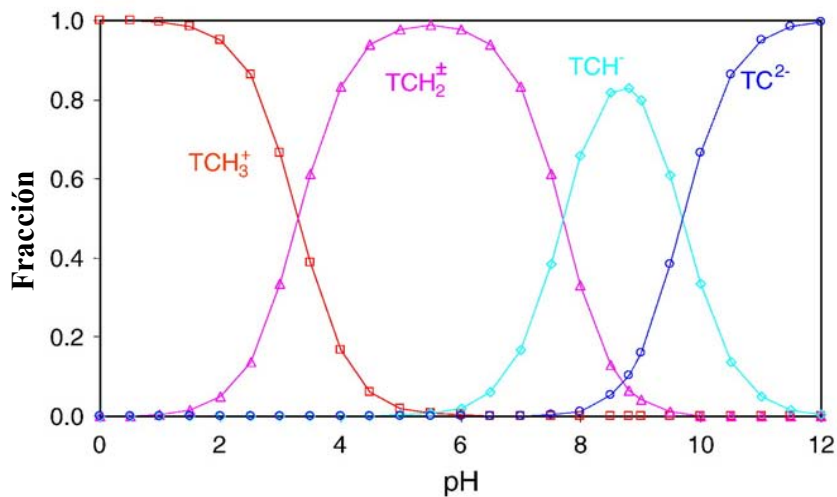
Las TCs son estables a pH ácidos y muy sensibles a pH básicos [62,63]. En general, las TCs, como muestra la Figura I.3, presentan tres pK<sub>a</sub> diferentes con valores próximos a 3, 7 y 9. Los investigadores trataron de asignar estos valores de pK<sub>a</sub> a la desprotonación de determinados grupos funcionales de la molécula de tetraciclina, pero, a menudo, fue difícil asignar los grupos correspondientes a pK<sub>a,2</sub> y pK<sub>a,3</sub> [64,65]. Así, Stephens y col. [64] han asignado el pK<sub>a,1</sub> al grupo tricarbonylo (A), el pK<sub>a,2</sub> al grupo dimetilamina (B), y el pK<sub>a,3</sub> al grupo β-dicetona (C), como se muestra en la Figura I.3. Sin embargo, Leeson y col. [65] han asignado pK<sub>a,2</sub> y pK<sub>a,3</sub> para el grupo β-dicetona (C) y grupo dimetilamina (B), respectivamente.

Cabe señalar que los valores de pK<sub>a</sub> discutidos hasta ahora se refieren a las constantes de disociación macroscópicas. Para un compuesto con una estructura química compleja,

una constante macroscópica de disociación se puede componer de varias constantes de disociación microscópicas. Bhatt y Jee [66] investigaron las constantes de ionización microscópicas de tetraciclinas a través de medidas de fluorescencia, llegando al régimen de ionización que se muestra en la Figura I.4, donde  $k_{21}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{31}$  y  $k_{32}$  son las constantes de disociación microscópicas. Se observa que el segundo paso de la disociación de la tetraciclina ( $ka_2$ ) consiste en dos vías simultáneas, es decir, de la  $A^- B^+ C^0$  pasa a  $A^- B^+ C^-$  ( $k_{21}$ ) y  $A^- B^0 C^0$  ( $k_{22}$ ). La razón de  $[A^- B^+ C^-] / [A^- B^0 C^0]$  es de 1,38 para la tetraciclina y de 0,42 para la oxitetraciclina [66]. El equilibrio de ionización de las tetraciclinas en función del pH del medio (diagrama de distribución de especies) se muestra en la Figura I.5.



**Figura I.4.** Constantes de ionización microscópicas de tetraciclinas.



**Figura I.5.** Equilibrio de ionización de las tetraciclinas en función del pH del medio. Diagrama de distribución de especies.

En la Tabla I.3 se resumen las características fisico-químicas de las tetraciclinas objeto de estudio de esta Tesis. El proceso seguido para obtener los datos de la Tabla I.3 son los siguientes:



1. El volumen, el área transversal y el área polar de las moléculas de TCs se han determinado aplicando un algoritmo Monte-Carlo con el programa Spartan08 el cual detectó todos los posibles conformeros que presenta cada molécula. Al conformero de menor energía (el mínimo global) encontrado se le aplicó el cálculo semi-empírico PM3 obteniendo su geometría, su espectro vibracional (para comprobar que es un mínimo), la termoquímica y las características de las moléculas anteriormente mencionadas.
2. La solubilidad en agua, la relación de solubilidades octano-agua ( $k_{ow}$ ) y las constantes de disociación, se han determinado mediante el programa Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software v8.14.
3.  $D_{AB}$ , es la difusividad molecular del adsorbato en la disolución (Ecuación I.1).

$$D_{AB} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\Phi M_B)^{1/2} T}{\eta_{Bv} V_A^{0.6}} \quad \text{I.1}$$

Donde  $\Phi$  es el parámetro de asociación del agua ( $\Phi= 2.6$ ) [42];  $M_B$ , el peso molecular del agua (18 g/mol); T, la temperatura (K);  $V_A$ , el volumen molar del soluto y  $\eta_{Bv}$ , la viscosidad del agua (0.8904 centipoises). El volumen molar de cada tetraciclina se muestra en la Tabla I.3.

**Tabla I.3.** Características químicas de las tetraciclinas.

Tetraciclina	PM <sup>a)</sup>	Volumen <sup>b)</sup>	Área <sup>b)</sup>	Área polar <sup>b*)</sup>	Solubilidad en agua <sup>a)</sup> x 10 <sup>3</sup>	Log k <sub>ow</sub> <sup>a)</sup>	pKa <sup>a)</sup>	D <sub>AB</sub> <sup>c)</sup> · 10 <sup>6</sup>
	(g/mol)	(Å <sup>3</sup> )	(Å <sup>2</sup> )	(Å <sup>2</sup> )	(g/L)			(cm <sup>2</sup> /s)
TC	444.44	403.72	396.90	136.61	22	-1.30	3.32	4.37
							7.78	
							9.58	
OTC	460,40	413.13	407.49	156.18	17	-0.90	3.22	4.33
							7.46	
							8.94	
CTC	478,90	416.90	410.50	136.15	4.2	-0.62	3.33	4.27
							7.55	
							9.33	

a) Determinadas mediante el programa Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software v8.14.

b) Determinadas aplicando un algoritmo Monte-Carlo con el programa Spartan08.

b\*) El área polar es la superficie correspondiente a todos los oxígenos y nitrógenos que tiene la molécula y los hidrógenos unidos a ellos.

c)  $D_{AB}$  es la difusividad molecular del adsorbato en la disolución acuosa (Ecuación I.1).

### 2.3. Características farmacocinéticas de las tetraciclinas

La mayor parte de las tetraciclinas se absorben por vía oral de forma incompleta. El porcentaje de absorción de una dosis oral es de un 30% en el caso de la clorotetraciclina, de un 50 % para la oxitetraciclina, aumentando hasta un 95-100% para la tetraciclina [67]. Esta absorción ocurre, principalmente, en el estómago y el intestino delgado. Las tetraciclinas se distribuyen ampliamente en tejidos y fluidos corporales incluyendo: líquido pleural, secreciones bronquiales, saliva, humor vítreo y acuoso y fluidos prostáticos y seminales. Las tetraciclinas forman complejos con iones metálicos bivalentes y trivalentes, de modo que los antiácidos formados a base de Ca, Mg y Al, así como los preparados de hierro, están implicados en su absorción.

La excreción renal es la vía principal de eliminación de las tetraciclinas, salvo la clorotetraciclina y la doxiciclina que se metabolizan y/o se eliminan con las heces de forma preferente. En la Tabla I.4 se exponen algunas características farmacocinéticas de las tetraciclinas.

**Tabla I.4.** Características farmacocinéticas de las tetraciclinas.

<b>Tetraciclina</b>	<b>Dosis oral absorbida (%)</b>	<b>Vida media (h)</b>	<b>Recuperación urinaria (%)</b>
<b>TC</b>	58	9	70
<b>CTC</b>	77	8	60
<b>OTC</b>	80	7	70

### 2.4. Las tetraciclinas en el medio ambiente

Recientemente, el uso de técnicas analíticas sofisticadas, como la cromatografía líquida combinada con la espectrometría de masa (LC/MS/MS), ha permitido la detección de tetraciclinas en tierra cultivada en concentraciones de 300 µg/Kg, lo que demuestra que este grupo de antibióticos es persistente y puede acumularse en el suelo después de la fertilización con abono animal [68,69]. Varios estudios no han dado ninguna prueba de

lixiviación de estos compuestos en segmentos más profundos del suelo o en aguas subterráneas, lo que es debido a la adsorción fuerte de estos compuestos sobre la superficie del suelo, así es muy probable encontrarlos en cuerpos superficiales de agua [70].

La presencia en las aguas de antibacterianos como las tetraciclinas y la eritromicina inhibe el crecimiento de cianobacterias y plantas acuáticas [71], y, en cambio, la presencia de ibuprofeno, un anti-inflamatorio, inhibe el crecimiento de cianobacterias y estimula el crecimiento de plantas acuáticas [72].

Debido a su alta recuperación en la orina (Tabla I.4), es de esperar que algunos de estos fármacos se detecten en las estaciones depuradoras de aguas residuales donde no son completamente eliminadas [16,24]. Así, un estudio de United States Geological Survey [23] determinó niveles perceptibles de tetraciclinas en varios ríos de EEUU, con concentraciones de 0.05 µg/L a 0.10 µg/L para tetraciclina, 0.10 µg/L de oxitetraciclina y de 0.05 µg/L a 0.10 µg/L de clorotetraciclina [23,36,73].

En la actualidad, no hay ninguna normativa que regule las concentraciones máximas de estos antibióticos presentes en las guas, sin embargo, la Unión Europea ha fijado los límites residuales máximos (MRL) de tetraciclinas en alimentos como: músculos (100 µg/L), riñones (600 µg/L), huevos (200 µg/L) y leche (100 µg/L) [74-76]. El MRL es la suma de oxitetraciclina, tetraciclina, clorotetraciclina. En USA existe un MRL similar para riñones (600 µg/L), hígado (300 µg/L), huevos (200 µg/L), músculo (100 µg/L) y la leche (100 µg/L) [74-76].

El empleo de estos antibióticos en la ganadería comenzó en 1950 con la oxitetraciclina y clorotetraciclina como aditivos de comida. La Administración de Drogas y Alimentos de Estados Unidos viene estudiando los impactos ambientales de medicinas veterinarias desde 1980 y en la Unión Europea desde 1997 [56]. Hay información disponible sobre los efectos directos de estas medicinas sobre el suelo y la aceleración de resistencia antimicrobiana y/o resistencia bacteriana que se efectúa sobre el sistema endocrino [68,70,77-79].

La tetraciclina es uno de los antibióticos más usados en acuicultura y en medicina veterinaria [80], mientras que la clorotetraciclina y la oxitetraciclina son ampliamente usadas como promotores del crecimiento, de hecho, dos de los diez antibióticos aprobados como promotores de crecimiento en los Estados Unidos son la clorotetraciclina y la oxitetraciclina [81]. Lo extendido de su uso ha provocado que se hayan detectado TCs en aguas superficiales en el rango de 0.11-4.20  $\mu\text{g/L}$  [23,82], así como en los influentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, en un rango de valores de: i) 46-1300 ng/L para la TC [83-87]; ii) 270-970 ng/L para la CTC [87,88] y iii) 240 ng/L para la OTC [88]. Batt y col. [89] y Ternes y col. [90] establecen que los procesos de biodegradación y cloración degradan levemente las TCs, lo que justificaría su presencia en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Además, la presencia de trazas de estos compuestos en el medio ambiente provoca la aparición de microorganismos resistentes a estos antibióticos, siendo potencialmente tóxicos para los seres humanos debido a su presencia en las aguas destinadas a consumo, o bien, cuando se emplean aguas contaminadas con TCs en el riego de frutales y vegetales [91].

Estudios recientes han demostrado que los sistemas de tratamiento convencionales, basados, principalmente, en el uso de microorganismos, resultan inadecuados para destruir de forma efectiva este tipo de compuestos orgánicos, debido a su compleja estructura molecular y a las bajas concentraciones en las que se encuentran. Así, en algunos casos, el porcentaje de compuesto que se elimina puede ser inferior al 10% [90,92]. Hay estudios donde se han encontrado tetraciclinas en lodos de depuradora, donde son adsorbidas por los microorganismos presentes en estos sistemas [12,37-40,93-95].

En la Tabla I.5 se recogen las tetraciclinas, y los genes resistentes a éstas, detectadas en aguas, sedimentos y alimentos. En ella se han incluido las publicaciones más relevantes sobre la presencia de estos fármacos en el medio ambiente, así como algunas observaciones destacadas.

**Tabla I.5.** Publicaciones más relevantes sobre la presencia de tetraciclinas en aguas y alimentos.

<b>Autores</b>	<b>Tetraciclina</b>	<b>Método de detección</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Ref.</b>
Björklund,H. 1990	OTC	HPLC	Residuos de oxitetraciclina en peces y sedimentos de granjas de peces 13 días después de la medicación. En condiciones anóxicas es muy persistente.	[96]
Coyne,R. 1994	OTC	HPLC	Persistencia de oxitetraciclina en los sedimentos en una granja de salmón marino.	[97]
Andersen,S.R. 1994	TC	PCR	Distribución de los factores determinantes de la resistencia a la tetraciclina entre las bacterias gramnegativas aisladas de sedimentos marinos contaminados y no contaminados en Escandinavia.	[12]
Fujita,K. 1996	TC	Extracción biológica.	Tetraciclina detectada en propoleo. Límites de detección de 0.1 µg/g para OTC y TC y 0.02 µg/g para CTC.	[98]
Daughton,C.G. 1999	TC	HPLC	Tetraciclina acumulada en sedimentos de lodos de depuradora.	[22]
Baguer,A.J. 2000	OTC	HPLC	Efectos de los antibióticos oxitetraciclina y tilosina en la fauna del suelo.	[99]
Oka,H. 2000	TC	HPLC	Detección por diferentes métodos de TCs en alimentos.	[100]
Zurhelle,G. 2000	TC, OTC, CTC	HPLC	Detección de metabolitos de la oxitetraciclina, tetraciclina y clorotetraciclina y su distribución en la clara de huevo, yema de huevo y plasma de gallina.	[74]
Winckler 2000	TC	HPLC	En sólidos (animales) se detectaron tetraciclinas entre 200 -900 ng/L.	[101]
Lindsey,M.E. 2001	TC	LC-MS	Análisis de niveles de trazas de tetraciclina en aguas subterráneas y aguas superficiales.	[73]
Kolpin 2002	TC	LC/MS-ESI	Productos farmacéuticos, hormonas y otros contaminantes orgánicos en aguas residuales. Se ha encontrado un máximo de 0.69 µg/L de CTC, 0.34 µg/L de OTC, 0.11µg/L de TC.	[23]
Halling-Sørensen,B. 2002	TC- OTC- CTC	HPLC	Toxicidad de las tetraciclinas y los productos de degradación de las mismas.	[92]
Hamscher,G. 2002	TC	LC-MS-MS	Determinación de residuos de tetraciclina persistente en el suelo fertilizado con estiércol líquido. 4.0 mg/kg de tetraciclina y 0.1 mg/kg de clorotetraciclina en el abono líquido.	[102]
Hamscher,G. 2003	TC	LC-MS-MS	Antibióticos procedentes de una granja de cerdos de engorde. Se detectó 300 µg/kg de TC en cerdo.	[68]

**Tabla I.5.** Publicaciones más relevantes sobre la presencia de tetraciclinas en aguas y alimentos (Continuación).

Autores	Tetraciclina	Método de detección	Observaciones	Ref.
Boxall,A.B.A. 2003	TCs,	HPLC	Asignación de prioridades de medicamentos veterinarios en el medio ambiente del Reino Unido. TC-OTC-CTC se presentan como de alto riesgo ambiental.	[103]
Miao,X.-S. 2004	TCs	HPLC	Detección de las TCs en efluentes finales de plantas de tratamiento de aguas residuales en Canadá. Mínimo detectado 0.004 µg/L de CTC, 0.006 µg/L de OTC, 0.002 de µg/L TC.	[36]
Kim,S.-R. 2004	TC	PCR	Resistencia a la tetraciclina genes tet (M) y tet (S) en ambiente marino en las costas de Japón y Corea.	[104]
Yang,S. 2004	TCs y SUL	LC/MS/MS	Determinación cuantitativa de trazas de antibióticos tetraciclina y sulfonamidas en la superficie del agua.	[105]
Boxall 2005	OTC	HPLC	Antibióticos encontrados en medio ambiente. 305 ng/L de OTC.	[106]
Koike,S. 2007	TC y genes resistentes a TC	PCR.	Genes de tet (R) se detectaron en aguas subterráneas, 99.8% de genes tet (W) en aguas subterráneas.	[107]
Verma,B. 2007	TC	CMI	Bacterias gplanctónicas en humedales y ríos pueden ser muy sensibles a la tetraciclina en concentraciones bajas y la producción microbiana puede verse gravemente afectada.	[108]
Peak,N. 2007	tet (O), tet (Q), tet (W), tet (M), tet (B) y tet (L),	PCR	El gen tet (R) está fuertemente correlacionado con corrales de engorde, tet (M) es el gen más frecuentemente detectado.	[78]
Li,D. 2008	OTC, 4-epi-OTC (EOTC), α-Apo-OTC y β-Apo-OTC	LC-ESI-MS	Eliminación de OTC en la EDAR de 38.0 ± 10.5%, y OTC es de 19.5± 2.9 %. La concentración se redujo ligeramente a lo largo del río, de 641± 118 µg/L a 377± 142 µg/L, sigue siendo superior a la concentración de inhibición mínima de la OTC ( 250 µg/L). Las concentraciones de α-Apo-OTC y β-Apo-OTC aumentó a lo largo del río, desde 5.76 ± 0.63 a 2.08± 0.30 µg/L y de 11,9± 4.9 a 12.0 ±4.6 µg/L respectivamente, La concentración media de β-Apo-OTC en los sedimentos del río fue de 20.8± 7.8 µg/kg.	[39]

**Tabla I.5.** Publicaciones más relevantes sobre la presencia de tetraciclinas en aguas y alimentos (Continuación).

<b>Autores</b>	<b>Tetraciclina</b>	<b>Método de detección</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Ref.</b>
Liu,H. 2009	TC Cloranfenicol	LC-UV	La concentración media de cloranfenicol, oxitetraciclina, tetraciclina y clorotetraciclina en las aguas residuales municipales es de 27.0, 2.3, 11.0 y 1.1 µg/L, respectivamente en el emisario del norte, y de 21.2, 2.1, 9.5 y 0.5 µg/L en el emisario sur. La concentración de cloranfenicol, oxitetraciclina y la tetraciclina en el agua del río oscila entre 2.1 hasta 19.0 µg/L, ND a 3.0 µg/L y de 0.8 a 6.8 µg/L en el invierno, y 0.2 a 1.3 µg/L, 0.03 µg/L, 0.2 a 0.3 µg/L en el verano. Clorotetraciclina se detectó sólo en invierno en concentraciones de 0.09 a 0.14 µg/L.	[37]
Unusan,N. 2009	TC Cloranfenicol streptomycin	HPLC	Alta tasa de incidencia de cloranfenicol y tetraciclina en leche, 28 muestras (46,8%) y 40 muestras (66,8%) respectivamente, de un total de 60 muestras.	[109]
Navrátilová,P. 2009	TC,OTC y CTC	HPLC	Detectaron bajas concentraciones de tetraciclina, clorotetraciclina y oxitetraciclina en la leche.	[110]
Boonsaner,M. 2010	OTC y NOR	HPLC	El suelo de las antiguas instalaciones de acuicultura del camarón en Tailandia contaminados por los antibióticos (oxitetraciclina y norfloxacin) y con salinidad elevada.	[111]
Börjesson,S. 2010	TetA y tet B	PCR	Se ha detectado tetA y tetB en EDAR. La reducción de la tetA y tetB es en parte por el proceso de sedimentación.	[112]
Cháfer-Pericás,C. 2010	TC sulfamidas	HPLC-MS/MS.	Los límites de detección de los antibióticos es de 1.2 a 16 µg/kg en peces de acuicultura.	[113]
Chang,X. 2010	TC, OFX, XIP, TMP Y NOR	LC-MS/MS	Los resultados muestran que la concentración más elevada se obtuvo para la ofloxacin (OFX) en el hospital en China fue el más alto varió con valores de 1.660 µg /L a 4.240 µg/L. La norfloxacin (NOR, 0.136-1.620 µg/L), ciproflaxacin (CIP, osciló entre 0,011 µg/L a 0.136 µg/L), trimetoprim (TMP, 0.061 a 0.174 µg/L).	[114]
Locatelli,M.A.F. 2010	TC, CEF, CIP y NOR	LC-MS/MS	Antibióticos en aguas superficiales (Brasil). Frecuencia de detección del 55% durante el período de lluvias, mientras que esta es de 88% durante la estación seca. En Río, las concentraciones oscilaron entre 29 ng/L para el CEF a 0.5 ng/L para la NOR.	[115]

**Tabla I.5.** Publicaciones más relevantes sobre la presencia de tetraciclinas en aguas y alimentos (Continuación).

<b>Autores</b>	<b>Tetraciclina</b>	<b>Método de detección</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Ref.</b>
Ok,Y.S. 2010	TC- OTC- CTC SUL, TIL, AME	LC-MS/MS	Se detectaron antibióticos en muestras líquidas y sólidas, en lugares adyacente a una planta de compostaje, Corea.	[42]
Pena,A. 2010	TC, MIN, DOC	HPLC	En aguas residuales de hospital y EDAR, Portugal; MIN y TC se encontraron en el 41,7% de las muestras; ETC y DC se encontraron en el 25% y el 8,3% de las muestras, respectivamente. Los niveles encontrados varían desde 6 hasta 531.7 µg/L en efluentes de hospital, mientras que en las EDAR oscila desde 5.8 a 915.3 µg/L.	[116]
Prado,N. 2010	TC y TIL	Modificación pruebas Sturm.	Toxicidad de antibióticos veterinarios en los lodos activados. TIL resultó ser ligeramente biodegradable, mientras que no se encontró biodegradabilidad en TC.	[117]
Stachowiak,M. 2010	TC	PCR	La E. coli resistente a la tetraciclina en efluentes de criadero de peces es mayor en agua que en sedimentos.	[118]
Tao,R. 2010	Genes resistentes a TC	PCR	Cuatro genes de resistencia a la tetraciclina tet A, tet B, C y tet D fueron detectados en ríos. Los genes tet A y B se detectaron con frecuencias del 43% y 40% respectivamente, sur de China.	[119]
Tsai,W.-H. 2010	TC	HPLC-DAD	Se detectó TC en agua superficial y leche, los límites de detección variaron de 0.13 a 0.51 ng/mL, y 3.0 a 8.5 ng/g en aguas superficiales y leche, respectivamente.	[120]
Zhao,L. 2010	FLU, SUL, TCs	LC	Antibióticos en abonos de ganado China encontraron de 33.98 a 29.59 µg/kg de ciprofloxacino, de 33.26 a 46.70 mg/kg enrofloxacin, de 59.06 a 59.59 mg / kg de oxitetraciclina, y de 21.06 a 27.59 mg/kg de clortetraciclina.	[121]



### **3. ELIMINACIÓN DE TETRACICLINAS DE LAS AGUAS. SISTEMAS DE TRATAMIENTO.**

#### **3.1. Sistemas convencionales de tratamiento**

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de purificación, pero esta misma facilidad de regeneración del agua, y su aparente abundancia, hace que sea el vertedero habitual en el que se arrojan los residuos producidos por las diferentes actividades ya sean agrícolas, industriales, energéticas o farmacológicas, limitando, por lo tanto, su disponibilidad como bien de consumo por ello, es necesario preservarla y controlarla ya que la capacidad de auto-depuración del agua no es suficiente para producir agua apta para su consumo. Muchas veces, el agua disponible en la naturaleza no es directamente utilizable para el consumo humano, ya que no reúne los requisitos necesarios para ello, y, generalmente, necesita ser tratada con el fin de eliminar las sustancias y microorganismos susceptibles de constituir un riesgo para la salud humana. Debido a la facilidad con la que se contamina, el agua se ha convertido, en los últimos años, en el producto alimentario más controlado, con un coste económico que es función del tratamiento de potabilización utilizado.

El origen de las aguas que llegan a los sistemas de abastecimiento puede ser superficial, subterráneo o marino. Según los datos de la Asociación Española de Abastecimiento de Agua y Saneamiento, tres de cada cuatro litros de agua que se consumen son de origen superficial, es decir, de ríos y embalses. El agua que proviene de acuíferos subterráneos representa sólo el 15% del total; el resto corresponde al agua de manantial y desalada, que suman, cada una de ellas, un 3%. Normalmente, estas aguas no suelen ser adecuadas para el consumo humano, sino que necesitan ser previamente tratadas.

Los sistemas de tratamiento de aguas actuales deben cumplir dos objetivos fundamentales: i) adecuar el abastecimiento para que su consumo no suponga un riesgo para la salud humana y ii) disminuir el impacto ambiental de las descargas residuales procedentes de la agricultura, la industria y la población, de forma que cumplan con los

requisitos establecidos en la legislación vigente. Por ello, se deben diferenciar los sistemas de tratamiento de aguas en función del origen, uso previsto y destino.

Las políticas de prevención de la salud extendida a todos los ámbitos por las directrices de la Unión Europea han impulsado el desarrollo de una nueva Directiva (98/83/CE) relativa a la Calidad de las Aguas de Consumo que se incorpora a la legislación española mediante el RD 140/2003. Aunque actualmente no existe una regulación legal definitiva que determine las concentraciones máximas admisibles de los fármacos en el medio ambiente [24,122,123] y, como se ha comentado anteriormente, se desconocen los efectos potenciales de estos nuevos microcontaminantes tanto sobre el medio ambiente como sobre la salud humana, atendiendo al principio de precaución, la European Union Water Framework Directive (EUWFD) actualiza cada cuatro años la lista de sustancias prioritarias (2000/60/EC), identificando futuras sustancias contaminantes entre las que destacan los compuestos procedentes de los fármacos.

A continuación, se pasa a comentar muy brevemente diferentes tratamientos de las aguas y su efecto sobre los compuestos derivados de los fármacos, en general, y las tetraciclinas en particular, haciendo un especial hincapié en los tratamientos objeto de estudio de esta Tesis: adsorción/bioadsorción sobre carbón activado, ozonización, fotooxidación y radiólisis.

El uso del cloro sigue siendo el tratamiento convencional de desinfección de agua potable más usado. Diversos estudios relacionados con la cloración de compuestos aromáticos han demostrado que la velocidad de reacción del cloro puede verse fuertemente afectada por la presencia de distintos grupos funcionales en el anillo bencénico. Los productos farmacéuticos que contienen aminas [123], suelen sufrir una rápida reacción para dar lugar a compuestos clorados [124]; por ejemplo, fármacos como el metoprolol y el sulfametoxazol dan lugar a cloraminas como uno de los productos de oxidación. En la eliminación del acetaminofeno, componente activo del paracetamol, se ha observado que reacciona con cloro para formar un gran número de subproductos, algunos de los cuales han sido identificados como compuestos tóxicos [125,126]. En la cloración del diclofenaco, se sabe que se forman, al menos, cinco

subproductos y, aunque ninguno de ellos son cloraminas [126], tampoco se consigue un grado de mineralización aceptable.

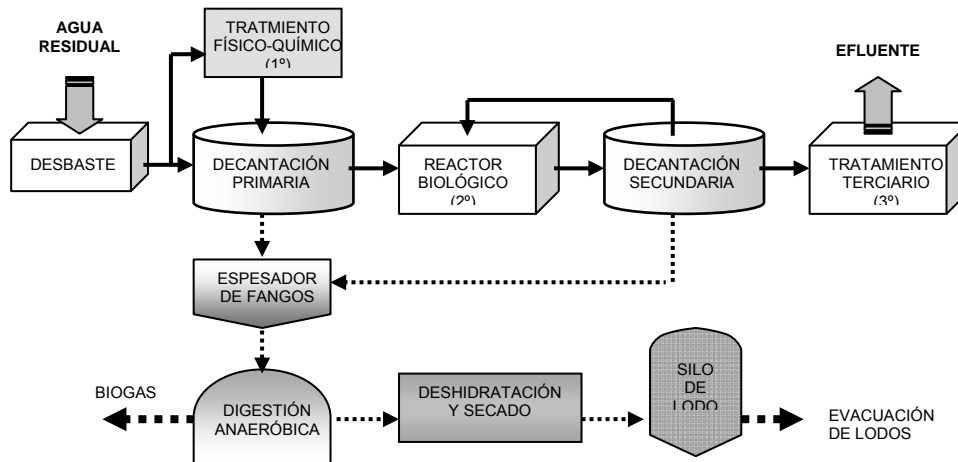
El dióxido de cloro es un oxidante más fuerte que el cloro, capaz de degradar, por oxidación, a numerosos compuestos orgánicos. Pero, en cambio, no se combina con el amoníaco ni clora a las sustancias orgánicas, lo que presenta una ventaja en cuanto a sabor, olor y formación de especies tóxicas organocloradas. Se ha evaluado el potencial del  $\text{ClO}_2$  para oxidar productos farmacéuticos persistentes en el medio ambiente, detectando que la aplicación del  $\text{ClO}_2$  solamente es efectiva para ciertos antibióticos como el  $17\alpha$ -etinilestradiol, sulfametoxazol, roxitromicina y diclofenaco [127]. El  $\text{ClO}_2$  reacciona selectivamente con grupos funcionales con alta densidad de electrones, tales como aminas terciarias y fenóxidos. En comparación con el ozono, el  $\text{ClO}_2$  reacciona más lentamente y con menos compuestos; sin embargo, reacciona más rápido que el cloro con las sulfonamidas, los macrólidos y los estrógenos, pero, en contraste con el cloro, no reacciona con el bezafibrato, carbamazepina, diazepam e ibuprofeno [127].

La Directiva 91/271/CEE, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas, señala la necesidad de que los vertidos de aguas residuales industriales, que sean incorporados al sistema de saneamiento y depuración de aguas residuales urbanas, sufran un tratamiento previo para garantizar, principalmente, que no tengan efectos nocivos sobre las personas y el medio ambiente, y que no deterioren la infraestructura de saneamiento y depuración. En esta directiva se definen los distintos tipos de aguas residuales:

- Aguas residuales domésticas: Aquellas, procedentes de zonas de vivienda y de servicios, generadas, principalmente, por el metabolismo humano y las actividades domésticas.
- Aguas residuales industriales: Todas las aguas residuales vertidas desde instalaciones locales utilizadas para efectuar cualquier actividad comercial y/o industrial.

- Aguas urbanas: Las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales de distinta procedencia (industrial, hospitalarias y/o aguas de escorrentía pluvial).

En la Figura I.6 se expone un esquema de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas convencional (EDAR). Generalmente, estas plantas constan tan sólo del sistema de tratamiento primario, que se compone de una serie de tratamientos físico-químicos, y del sistema de tratamiento secundario, que consiste en un reactor biológico formado por lodos activos. Estas depuradoras clásicas tienen una capacidad limitada a la hora de eliminar los productos farmacéuticos presentes en las aguas residuales urbanas, ya que, en su mayoría, no son compuestos metabolizables por los microorganismos como fuente de carbono, pudiendo, incluso, inhibir la actividad de éstos o producir su bioacumulación en la cadena trófica. Aunque, hasta el momento, no hay suficiente información al respecto, como se ha comentado en apartados anteriores, se sabe que no todos los fármacos son eliminados de las aguas residuales por medio de los tratamientos convencionales realizados en las EDARs.



**Figura I.6.** Esquema general de una EDAR convencional.

En los tratamientos primarios, algunos fármacos pueden ser eliminados por adsorción, mientras que otros siguen permaneciendo en la fase acuosa, como les ocurre, por ejemplo, al ibuprofeno, naproxeno, sulfametoxazol e iopromida [43]. Posteriormente, en los tratamientos biológicos se obtiene entre el 30 y el 75% de rendimiento en la eliminación de anti-inflamatorios y antibióticos [43].

De acuerdo con Heberer [52], de los cuatro analgésicos más comúnmente utilizados, sólo el diclofenaco tiene bajos rendimientos de eliminación; sin embargo, el paracetamol, el ácido acetilsalicílico y el ibuprofeno se degradan fácilmente en las depuradoras. Dentro del grupo de los antibióticos, las penicilinas se hidrolizan fácilmente en el agua y las tetraciclinas precipitan fácilmente con cationes como el  $\text{Ca}^{2+}$ , acumulándose en los fangos de las depuradoras [22]. Así, en general, la mayor parte de estos microcontaminantes emergentes no son totalmente erradicados en las depuradoras de aguas residuales, por lo que permanecen en los efluentes y acaban contaminando las aguas superficiales y subterráneas, las cuales constituyen la fuente principal del agua potable [24]. De acuerdo con lo expuesto, los sistemas de tratamiento convencionales resultan inadecuados para eliminar una gran cantidad de microcontaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales urbanas. Por lo tanto, actualmente, son requeridos tratamientos más efectivos y específicos para reducir el impacto ambiental y potencial de los efluentes y cumplir con la legislación vigente que cada vez es más estricta. Por esta razón, para llevar a cabo una depuración eficaz del agua es necesario someterla, además, a tratamientos terciarios entre los que cabe mencionar:

- *Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno.* El ión amonio puede ser transformado en nitrato utilizando bacterias nitrificantes en medio aeróbico; el nitrato puede ser eliminado en una etapa posterior, bajo condiciones anaeróbicas, donde bacterias desnitrificantes lo transforman en nitrógeno molecular.
- *Intercambio iónico* para la eliminación de iones. Es muy efectivo para eliminar los cationes o aniones presentes en la fase acuosa, pero traslada el problema a la fase sólida, al concentrar el contaminante en el medio adsorbente.
- *Precipitación química para eliminación de fósforo:* Se utilizan diferentes agentes químicos como  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  o  $\text{FeCl}_3$ , para precipitar el fósforo.
- *Destilación para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.* Su uso tiene sentido solamente en aquellos casos donde el contaminante se encuentra en alta concentración y su recuperación tiene interés económico.

- *Extracción líquido-líquido.* Cabe la misma consideración que en el caso anterior. Se basa en la distinta solubilidad del contaminante en diferentes disolventes. Al igual que en el caso anterior, esta operación se lleva a cabo cuando se desea recuperar el contaminante.
- *Adsorción sobre carbón activado* para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas.
- *Procesos avanzados de oxidación* para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, fundamentalmente, aquellos que son biorrefractarios. Se basa en la generación de radicales, fundamentalmente el radical HO•, de gran poder oxidante.

Muchos de estos sistemas se encuentran en fase de estudio y no han sido aplicados aún en el ámbito industrial debido al desconocimiento de: los mecanismos implicados, la influencia de las variables operacionales en su rendimiento, la cinética de reacción y los problemas en el diseño del reactor.

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la eliminación de antibióticos (tetraciclinas) mediante adsorción sobre carbones activados comerciales y preparados en el laboratorio, ozonización, fotooxidación y radiólisis. Los fundamentos teóricos de estos procesos de tratamiento de aguas se desarrollarán extensamente en el apartado de Introducción de los Capítulos III, IV, V, y VI, respectivamente; sin embargo, a continuación se describen muy brevemente cada uno de estos tratamientos.

### **3.2. Tratamiento de adsorción sobre carbón activado**

El carbón activado presenta una gran afinidad por las sustancias orgánicas, lo que es debido a su elevada área superficial, distribución de tamaño de poros y naturaleza química superficial. Por este motivo, su uso como adsorbente es considerado como un buen método para la eliminación de compuestos orgánicos de las aguas [128]. Una de sus ventajas es que se lleva a cabo en condiciones suaves de temperatura y presión, pero,

aunque el carbón activado es un adsorbente universal, la clave de la economía del proceso está en la posibilidad de su regeneración y reutilización. El fundamento científico- técnico de este proceso de tratamiento de aguas se analizará en el Capítulo III de esta Memoria, donde se estudian los procesos de adsorción/ bioadsorción de tetraciclinas sobre carbones activados.

### 3.3. Procesos avanzados de oxidación

La oxidación supone la transferencia de uno o más electrones desde un donante (reductor) a un aceptor (oxidante) que tiene afinidad por electrones. La transferencia de estos electrones supone una transformación química para ambos compuestos y, en algunos casos, se producen especies radicalarias muy reactivas y, por lo tanto, muy inestables debido a su configuración electrónica. A la producción de radicales le sigue una reacción de oxidación entre los radicales oxidantes y otros reactivos, orgánicos o inorgánicos, hasta que se forman productos termodinámicamente estables. Los productos finales de una oxidación completa de compuestos orgánicos son dióxido de carbono, agua y, en algunos casos, sales.

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) se producen en dos etapas: 1) la formación de un potente oxidante, generalmente radicales  $\text{OH}\cdot$ , y 2) reacción de ese oxidante con los contaminantes orgánicos del agua. Inicialmente se entendía por PAOs los procesos en los que intervenía  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y/o luz ultravioleta, UV; sin embargo, esa denominación se ha ido ampliando a procesos en los que intervienen la catálisis con  $\text{TiO}_2$ , la cavitación, la irradiación con haz de electrones de alta energía, las reacciones Fenton, etc. Todos estos procesos producen radicales hidroxilo que reaccionan y destruyen un amplio abanico de contaminantes orgánicos. Aunque los procesos enumerados pueden tener otros mecanismos de destrucción de contaminantes, en general, la eficacia de un POA es proporcional a su capacidad para generar radicales.

De acuerdo con lo expuesto, la base de las PAOs es la generación de radicales libres ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ), siendo el principal responsable el radical hidroxilo,  $\text{HO}\cdot$ . Estos

radicales libres son especies altamente reactivas, capaces de atacar con éxito a la mayor parte de las moléculas orgánicas, con constantes de velocidad de reacción muy elevadas que oscilan entre  $10^6$ - $10^9$   $M^{-1}s^{-1}$ . Así pues, los PAO se definen como: “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los contaminantes del medio”. El elevado número de sistemas que pueden generar estos radicales (Tabla I.6) hace que estos procesos avanzados de oxidación sean muy versátiles [129,130].

**Tabla I.6.** Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para el tratamiento de aguas.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub/supercrítica</li> <li>• Reactivo Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>)</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• <b>Radiólisis</b></li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Ultrasonidos</li> <li>• <b>Ozonización:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- en medio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>)</li> <li>- en presencia de peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math>)</li> <li>- catalítica</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV de vacío (UVV)</li> <li>• <b>UV/<math>H_2O_2</math></b></li> <li>• Foto-Fenton (<math>UV/Fe^{2+}/H_2O_2</math>)</li> <li>• UV/<math>O_3</math></li> <li>• Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>

De las tecnologías expuestas en la Tabla I.6, en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se han analizado las posibilidades que presentan para eliminar y degradar tetraciclinas los siguientes PAO: ozonización en medio alcalino, ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno, ozonización catalítica, UV/peróxido de hidrógeno y radiólisis.



### 3.3.1. Ozonización

Se puede denominar como ozonización a cualquier tratamiento en el que se aplique ozono. Aunque las más conocidas y desarrolladas son las aplicaciones de la ozonización en tratamientos de agua, no hay que olvidar que también se ha aplicado exitosamente para tratamientos ambientales como: desinfección, oxidación, desodorización, etc. La ozonización de un agua contaminada es un proceso químico que tiene como objetivos principales oxidar la materia orgánica presente en la misma, así como reducir el contenido de microorganismos. En el capítulo IV, dedicado al estudio de los procesos de ozonización de las tetraciclinas, se ampliará el fundamento científico y tecnológico de esta técnica.

### 3.3.2. Fotooxidación

La luz ultravioleta es la más energética del espectro de luz. La radiación UV puede destruir contaminantes orgánicos por fotólisis directa e indirecta. En la fotólisis directa la absorción de radiación UV por el contaminante orgánico genera un estado excitado en determinados puntos de sus moléculas, favoreciendo la reacción con otros compuestos y, eventualmente, la degradación. La fotólisis indirecta se produce por medio de radicales hidroxilo generados por la interacción con ozono o peróxido de hidrógeno añadidos al agua antes o durante la irradiación con luz UV. En el capítulo V se expondrá las bases científicas y los fundamentos de este sistema de tratamiento de aguas.

### 3.3.3. Radiólisis

La radiólisis se basa en la generación de radicales oxidantes, electrones, iones y moléculas neutras, por exposición de las aguas a radiaciones electromagnéticas de alta energía. Para ello, se suelen utilizar rayos X o radiación gamma emitida por fuentes radiactivas de  $^{60}\text{Co}$  o  $^{137}\text{Cs}$ , o bien aceleradores lineales de electrones. El fundamento de

esta técnica de oxidación/reducción de los contaminantes, se amplía en el Capítulo VI de esta Memoria.

En la Tabla I.7 se recogen las publicaciones más relevantes relacionadas con la eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante diferentes tecnologías basadas, fundamentalmente, en adsorción, ozonización y fotooxidación. En ella se indican el tipo de tetraciclina estudiada, tratamiento usado y algunas observaciones interesantes.

**Tabla I.7.** Publicaciones más relevantes sobre la eliminación de tetraciclinas.

<b>Autores</b>	<b>Fármaco</b>	<b>Tipo de tratamiento</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Ref.</b>																																																							
Oka,H. 1989	TC	UV- lámpara alta presión, 290nm	[TC] <sub>0</sub> (0.5g en 150mL) Degradación aproximada del 50% de TC en 300 min de tratamiento.	[63]																																																							
Misra,D.N. 1991	TC	Adsorción sobre hydroxyapatito	C <sub>0</sub> 25mmol/L. Adsorción máxima: hidroxiapatito síntesis con etanol, 69.9 μmol/L; hidroxiapatito síntesis con p-dioxano, 69.4 μmol/L y hidroxiapatito síntesis con cloroformo, 118 μmol/L.	[131]																																																							
Beliakova,M.M. 2003	TC	Fotólisis a 365nm	Se forman complejos entre las tetraciclinas y los iones de aluminio.	[132]																																																							
Weichgrebe,D. 2004	TC Gentamicine Aspirina	Oxidación electroquímica	Se investigó electrodos con ánodos modificados por óxidos de manganeso y ánodos de Pt. En general, hay aumentos de la disponibilidad biológica con la oxidación progresiva de los antibióticos.	[133]																																																							
Kulshrestha,P. 2004	OTC	Adsorción sobre arcilla y materia orgánica	La adsorción disminuye con el aumento de pH en el orden pH 1.5> 5.0> 8.7> 11.0.	[134]																																																							
Figueroa,R.A. 2004	TC OTC CTC	Adsorción sobre arcillas	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Adsorbente</th> <th>condiciones sol</th> <th>Q(mmol/kg)</th> <th>b(L/mmol)</th> <th>R<sup>2</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Na- montmorillonita</td> <td>pH5.5</td> <td>OTC</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>10mM</td> <td>72</td> <td>51</td> <td>0.77</td> </tr> <tr> <td></td> <td>110mM</td> <td>68</td> <td>64</td> <td>0.78</td> </tr> <tr> <td></td> <td>510mM</td> <td>58</td> <td>38</td> <td>0.71</td> </tr> <tr> <td>Na- montmorillonita</td> <td>pH 5.5</td> <td>TC</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>10mM</td> <td>112</td> <td>34</td> <td>0.73</td> </tr> <tr> <td></td> <td>110mM</td> <td>111</td> <td>11</td> <td>0.82</td> </tr> <tr> <td>Na- montmorillonita</td> <td>pH 5.5</td> <td>CTC</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>10mM</td> <td>167</td> <td>14</td> <td>0.88</td> </tr> <tr> <td></td> <td>110mM</td> <td>56</td> <td>183</td> <td>0.68</td> </tr> </tbody> </table>	Adsorbente	condiciones sol	Q(mmol/kg)	b(L/mmol)	R <sup>2</sup>	Na- montmorillonita	pH5.5	OTC				10mM	72	51	0.77		110mM	68	64	0.78		510mM	58	38	0.71	Na- montmorillonita	pH 5.5	TC				10mM	112	34	0.73		110mM	111	11	0.82	Na- montmorillonita	pH 5.5	CTC				10mM	167	14	0.88		110mM	56	183	0.68	[135]
Adsorbente	condiciones sol	Q(mmol/kg)	b(L/mmol)	R <sup>2</sup>																																																							
Na- montmorillonita	pH5.5	OTC																																																									
	10mM	72	51	0.77																																																							
	110mM	68	64	0.78																																																							
	510mM	58	38	0.71																																																							
Na- montmorillonita	pH 5.5	TC																																																									
	10mM	112	34	0.73																																																							
	110mM	111	11	0.82																																																							
Na- montmorillonita	pH 5.5	CTC																																																									
	10mM	167	14	0.88																																																							
	110mM	56	183	0.68																																																							
Di Paola,A. 2004	TC	Fotólisis y fotocatalisis conTiO <sub>2</sub>	TC desaparecido en ambos sistemas, la presencia de TiO <sub>2</sub> aceleró la fotodegradación en comparación con fotólisis directa. El tratamiento con TiO <sub>2</sub> y luz UV- no dio lugar a una mineralización completa del antibiótico.	[136]																																																							
Gujarathi,N.P. 2005	OTC	Fitorremediacion	Eficaz en degradar la oxitetraciclina de las aguas residuales.	[137]																																																							

**Tabla I.7.** Publicaciones más relevantes sobre la eliminación de tetraciclinas (Continuación).

<b>Autores</b>	<b>Fármaco</b>	<b>Tipo de tratamiento</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Ref.</b>																								
Jones,A.D. 2005	OTC	Adsorción sobre suelos	La textura del suelo, la capacidad de intercambio catiónico, y el contenido de óxido de hierro son influyentes en el grado de adsorción sobre suelos.	[138]																								
Kim,S. 2005	TC	Adsorción sobre lodos activados	Eliminación de los antibióticos en las aguas residuales: $K_{ads} 8400 \pm 500 \text{ mL/g}$ .	[139]																								
Reyes,C. 2006	TC	Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$	Degradación rápida tetraciclina con 0.5-1g/L de $\text{TiO}_2$ . 50% de TC fue eliminado después de 10, 20 y 120 minutos utilizando una lámpara ultravioleta, un dispositivo de solárium y una lámpara de rayos UV-A, respectivamente.	[140]																								
Sah,H. 2006	TC	Degradación en micelas inversas	Eliminación del 80% de TC en agua.	[141]																								
Werner,J.J. 2006	TC	Fotólisis	Constaste directa de la fotólisis en función de la concentración de calcio, magnesio y pH.	[142]																								
			<table border="1"> <thead> <tr> <th>pH</th> <th>metal</th> <th><math>K_{dir} \times 10^4 \text{ s}^{-1}</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>4.75</td> <td></td> <td>0.08</td> </tr> <tr> <td>5.50</td> <td></td> <td>2.9</td> </tr> <tr> <td>7.50</td> <td></td> <td>7.2</td> </tr> <tr> <td>9.50</td> <td></td> <td>&lt;69</td> </tr> <tr> <td>6.40</td> <td><math>\log [\text{Ca}^{2+}] = 2.0</math></td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>7.50</td> <td><math>\log [\text{Ca}^{2+}] = 2.0</math></td> <td>23</td> </tr> <tr> <td>8.10</td> <td><math>\log [\text{Mg}^{2+}] = 3.0</math></td> <td>17</td> </tr> </tbody> </table>	pH	metal	$K_{dir} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	4.75		0.08	5.50		2.9	7.50		7.2	9.50		<69	6.40	$\log [\text{Ca}^{2+}] = 2.0$	12	7.50	$\log [\text{Ca}^{2+}] = 2.0$	23	8.10	$\log [\text{Mg}^{2+}] = 3.0$	17	
pH	metal	$K_{dir} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$																										
4.75		0.08																										
5.50		2.9																										
7.50		7.2																										
9.50		<69																										
6.40	$\log [\text{Ca}^{2+}] = 2.0$	12																										
7.50	$\log [\text{Ca}^{2+}] = 2.0$	23																										
8.10	$\log [\text{Mg}^{2+}] = 3.0$	17																										
Başakçılardan- Kabakci,S. 2007	TC	Adsorción sobre estruvita	Adsorción depende del pH de la disolución, el tiempo de contacto, y la concentración de estruvita. La eliminación mayor de tetraciclina (8,4%) se observó a un pH de 7.7.	[143]																								
Choi,K.-J. 2007	TCs	Tratamiento iónico	Degradación de TC en agua mediante resina MIEX, a pH 7, 25 °C, $C_0 10 \mu\text{g/L}$ . Eliminación del 90% de CTC, MCC, DMC, MNC y del 80% de OTC, DXC y TC.	[85]																								
Turku,I. 2007	TC	Adsorción sobre silicona	La adsorción de tetraciclina resultó ser irreversible en aproximadamente el 9% de los sitios de adsorción.	[144]																								

**Tabla I.7.** Publicaciones más relevantes sobre la eliminación de tetraciclinas (Continuación).

<b>Autores</b>	<b>Fármaco</b>	<b>Tipo de tratamiento</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Ref.</b>
Arikan,O.A. 2008	CTC	Digestión anaerobia de estiércol	[CTC] disminuye el 75% (5.9 a 1.4 mg/L) durante el período de digestión de 33 días. 4-epi-clortetraciclina (ECTC), disminuyó 33% (de 4.1 a 2.5 mg /L); iso-clorotetraciclina (CTIC), aumento de 2 veces (de 2.3 a 4.6 mg /L) durante el período de digestión.	[145]
Chang,P.-H. 2008	TC	Adsorción sobre paligorskita	La adsorción es mayor a pH 8.7.	[146]
Chen,Y. 2008	TC	Fotodegradación con radiación solar simulada	Los rendimientos cuánticos de la fotólisis directa aumentan con el pH de 6.0-9.0, variando de $3.4 \times 10^{-4}$ y $1.1 \times 10^{-2}$ , respectivamente.	[147]
Choi,K.-J. 2008	TC SUL	Adsorción sobre carbón activado en polvo	TC fue más adsorbida que SUL a pesar de ser más hidrófila. La formación de complejos con el metal y el óxido de metal en la superficie del carbón activado también pueden contribuir a una mayor adsorción.	[148]
Jiao,S. 2008	TC	Fotólisis	[TC] 10 a 40 mg/L se observa una disminución en la constante de fotólisis de $0.0045 \text{ min}^{-1}$ a $0.0014 \text{ min}^{-1}$ sólo se reduce un 15% de TOC en 300 min, rápida conversión de TC, un 73%; mayor toxicidad con irradiación.	[149]
Li,K. 2008	OTC	Ozonización	A pH 11 y tras 60 minutos de ozonización de oxitetraciclina, disoluciones acuosas (100 y 200 mg/L), las relaciones $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ fueron 0,69 y 0,52, respectivamente. Los subproductos de la ozonización parcial (5-30 min) son más tóxicos que el compuesto original.	[150]
Parolo,M.E. 2008	TC	Adsorción sobre montmorillonita	La adsorción es relativamente alta a pH bajo (2-4), donde atracciones electrostáticas se establecen entre la carga negativa de la montmorillonita y las TC de carga positiva.	[151]
Uslu,M.O. 2008	OTC	Ozonización	La degradación de oxitetraciclina depende del pH y la dosis de ozono aplicada, se ve afectada negativamente por la humedad y el contenido de los antibióticos del estiércol.	[152]
Wang,R. 2008	CTC	Adsorción en abonos veterinarios	CTC adsorbida en estiércol disminuyó con el aumento de pH y la fuerza iónica, mayor adsorción en los sistemas que contienen Ca y Na.	[153]
K. J. Choi y col. (2008)	OTC, DMC, DXC, CTC, MCC, TC	Coagulación	Eliminación del 50% de OTC, MCC, DMC y TC y de, aproximadamente, el 30% para DXC y CTC	[154]

**Tabla I.7.** Publicaciones más relevantes sobre la eliminación de tetraciclinas (Continuación).

Autores	Fármaco	Tipo de tratamiento	Observaciones	Ref.																
Caroni,A.L.P.F. 2009	TC	Adsorción sobre quitosano	Modelo Freundlich-Langmuir  $K_{FL}$ 0.094±0.006 $a_{FL}(g/L)^{-1/n}$ 7±4 $n_{FL}$ 0.28±0.06 $r^2$ 0.87214	[155]																
Chang,P.-H. 2009	TC	Adsorción sobre rectorita	Capacidad de adsorción de rectorita de 140 mg/g a un pH de 4.5 y disminuye a 54 mg/g a pH 11.	[156]																
Liu,Y. 2009	TC	Fotocatalítico, electrodo de TiO <sub>2</sub>	Eliminación de TC ~ 80% a menos de 3 h de reacción por electrodo TNPs, que es aproximadamente un 25% mayor que el obtenido por un electrodo convencional recubierto con película deTiO <sub>2</sub> . Constante de velocidad de eliminación 0.560 y 0.279 h <sup>-1</sup> respectivamente.	[157]																
Palominos,R.A. 2009	TC	Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> y ZnO	50% Carbono se mineraliza en la optimización de la fotocatalisis. A pH11, se degrada el 80% de TC a los 10 min de irradiación.	[80]																
Prado,N. 2009	TC	Biodegradación en un birreactor de membrana.	Degradación del 50-53% de TC para concentraciones de 10-20 mg/L de TOC que aumenta un 18% con lodos derivados de una MBR.	[158]																
Wen,X. 2009	TC y OTC	Degradación por lignina peroxidasa	Degradación del 95% en 5 min de tratamiento dependiente del pH y temperatura. La óptima es a pH 4.2, 37°C.	[159]																
Xu,Z. 2009	TC	Adsorción sobre hidrocalcitas calcinadas de aluminio y magnesio	<b>Tabla.</b> Capacidad de adsorción de TC sobre hidrocalcita.  <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><math>q_{e,RTH}</math> Mg/Al</th> <th><math>q_{maxRTH}</math></th> <th>b</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CTH-2.0</td> <td>2.0</td> <td>62.5</td> <td>3.5</td> </tr> <tr> <td>CTH-2.9</td> <td>2.9</td> <td>57.8</td> <td>1.8</td> </tr> <tr> <td>CTH-4.4</td> <td>4.4</td> <td>54.6</td> <td>1.1</td> </tr> </tbody> </table>		$q_{e,RTH}$ Mg/Al	$q_{maxRTH}$	b	CTH-2.0	2.0	62.5	3.5	CTH-2.9	2.9	57.8	1.8	CTH-4.4	4.4	54.6	1.1	[160]
	$q_{e,RTH}$ Mg/Al	$q_{maxRTH}$	b																	
CTH-2.0	2.0	62.5	3.5																	
CTH-2.9	2.9	57.8	1.8																	
CTH-4.4	4.4	54.6	1.1																	
Boonsaner,M. 2010	OTC Y NOR	Fitorremediación	Las plantas de soja acumularon los antibióticos del suelo de una salina contaminada.	[111]																

#### **4. OBJETIVOS DEL TRABAJO DESARROLLADO EN LA PRESENTE TESIS DOCTORAL**

A la vista de la revisión bibliográfica llevada a cabo acerca de las tetraciclinas como contaminantes de las aguas y de las tecnologías usadas para el tratamiento de las mismas, el objetivo general de esta Tesis Doctoral es estudiar la eliminación de antibióticos, concretamente tetraciclinas, del agua mediante procesos de adsorción/bioadsorción en carbones activados comerciales y/o preparados en nuestro laboratorio a partir de lodos de depuradora, así como mediante diferentes procesos avanzados de oxidación basados en la ozonización, fotooxidación y radiólisis de estos contaminantes. Las tetraciclinas seleccionadas para este estudio son: tetraciclina, oxitetraciclina y clorotetraciclina. Así, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar son:

1. Optimizar el proceso de preparación de carbones activados a partir de lodos de depuradora y valorar la utilidad de estos carbones como adsorbentes en la eliminación de tetraciclinas y otros contaminantes de las aguas.

Con este objetivo se pretende optimizar, mediante análisis multivariado, la preparación de carbones activados a partir de lodos, obteniendo las superficies de respuesta, valores óptimos y las ecuaciones que describen el modelo, y determinando la importancia de cada una de las variables estudiadas (temperatura, tiempo de pirólisis, proporción de agente activante, aglomerante y su efecto interactivo). Además se caracterizarán textural y químicamente los materiales obtenidos y se analizará la viabilidad de los mismos como adsorbentes de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas.

2. Estudiar los procesos de adsorción-bioadsorción de las tetraciclinas mediante el uso simultáneo de carbón activado y bacterias.

Se analizará la viabilidad de los carbones activados como adsorbentes de tetraciclinas en aguas de diferente procedencia (ultrapuras, superficiales, subterráneas y residuales urbanas). Para ello, los procesos de adsorción se llevarán a cabo tanto en régimen

estático como dinámico, determinando la capacidad de adsorción de los carbones. Se estudiará la influencia de las variables operacionales, cinética del proceso y mecanismos que controlan estos procesos de adsorción. Se analizarán los procesos de bioadsorción de las tetraciclinas, mediante el uso simultáneo de carbón activado y bacterias. Las bacterias que se van a utilizar en este estudio son las que se encuentran en los fangos activos procedentes del tratamiento secundario de una planta de depuración de aguas residuales. Al comparar los resultados obtenidos en la adsorción de los tetraciclinas sobre el carbón activado en presencia de bacterias con los correspondientes al proceso llevado a cabo en ausencia de bacterias, se podrá determinar el papel desempeñado por estas bacterias en la depuración del agua mediante estos sistemas.

3. Conocer la efectividad del ozono y de las tecnologías basadas en el uso simultáneo de ozono-peróxido de hidrogeno, ozono-carbón activado y ozonolodos biológicos activado en la eliminación de tetraciclinas de las aguas.

Con este objetivo se pretende analizar la eficacia de los carbones activados como catalizadores en los procesos de ozonización para la eliminación de estos contaminantes de las aguas, así como la efectividad del uso simultáneo de ozonización y tratamiento biológico. Se estudiará la influencia de las variables operacionales, la cinética de los procesos, así como la evolución del carbono orgánico total y la toxicidad durante estos tratamientos. En todos los casos, los resultados se compararán con los correspondientes a la ozonización directa de los contaminantes. Un apartado importante de este objeto será estudiar la influencia de la matriz del agua en estos tratamientos.

4. Analizar los procesos de degradación de las tetraciclinas de las aguas por fotooxidación directa e indirecta utilizando lámparas de radiación UV de media y baja presión.

La fotooxidación de los contaminantes se estudiará usando radiación UV y evaluando la influencia de las variables operacionales, la cinética de los procesos y la influencia de la composición de las agua para cada una de las lámparas utilizadas. Con objeto de



incrementar la velocidad de degradación de las tetraciclinas, se analizará el efecto que produce la presencia de fotosensibilizadores en el medio.

5. Estudiar la radiólisis de las aguas contaminadas con las tetraciclinas usando radiación gamma y analizando los procesos de degradación de estos contaminantes.

Se analizarán las posibilidades que presenta este novedoso proceso avanzado de oxidación/reducción para eliminar tetraciclinas de aguas de diferente naturaleza. En este apartado se estudiarán: la cinética de descomposición de los contaminantes, la influencia de las distintas variables operacionales, los mecanismos de reacción y su aplicación en aguas potables y residuales.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bush K. Antimicrobial agents. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 1997;1:169-75.
- [2] Chee-Sanford JC, Aminov RI, Krapac IJ, Garrigues-Jeanjean N, Mackie RI. Occurrence and Diversity of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and Groundwater Underlying Two Swine Production Facilities. *Appl. Environ. Microbiol.* 2001;67:1494-502.
- [3] Hileman B. Troubled waters: EPA, USGS try to quantify prevalence, risks of compounds from drugs, personal care products. *Chem. Eng. News* 2001;79:31-3.
- [4] Siegener R, Chen RF. Caffeine in Boston Harbor seawater. *Mar. Pollut. Bull.* 2002;44:383-7.
- [5] Buerge IJ, Poiger T, Müller MD, Buser H-. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science and Technology* 2003;37:691-700.
- [6] Purdom CE, Hardiman PA, Bye VJ, Eno NC, Tyler CR, Sumpter JP. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 1994;8:275-85.
- [7] Morris A, Kellner JD, Low DE. The superbugs: Evolution, dissemination and fitness. *Curr. Opin. Microbiol.* 1998;1:524-9.
- [8] Harrison JW, Svec TA. The beginning of the end of the antibiotic era? Part I. The problem: Abuse of the "miracle drugs". *Quintessence Int.* 1998;29:151-62.
- [9] Neu HC. The crisis in antibiotic resistance. *Science* 1992;257:1064-73.
- [10] Roberts MC. Tetracycline resistance determinants: Mechanisms of action, regulation of expression, genetic mobility, and distribution. *FEMS Microbiol. Rev.* 1996;19:1-24.
- [11] Andersson DI, Levin BR. The biological cost of antibiotic resistance. *Curr. Opin. Microbiol.* 1999;2:489-93.

- [12] Andersen SR, Sandaa R-. Distribution of tetracycline resistance determinants among gram-negative bacteria isolated from polluted and unpolluted marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 1994;60:908-12.
- [13] Heberer T, Fuhrmann B, Schmidt-Baumler K, Tsipi D, Koutsouba V, Hiskia A. occurrence of pharmaceutical residues in sewage, river, ground, and drinking water in greece and berlin (germany). *ACS Symposium Series* 2001;791:70-83.
- [14] Ternes T. pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. *ACS Symposium Series* 2001;791:39-54.
- [15] Daughton CG. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Overarching issues and overview. *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues* 2001;791:2-38.
- [16] Ingerslev F, Vaclavik E, Halling-Sørensen B. Pharmaceuticals and personal care products: A source of endocrine disruption in the environment? *Pure and Applied Chemistry* 2003;75:1881-93.
- [17] Snyder SA, Westerhoff P, Yoon Y, Sedlak DL. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.* 2003;20:449-69.
- [18] Snyder SA, Kelly KL, Grange AH, Sovocool GW, Snyder EM, Giesy JP. Pharmaceuticals and personal care products in the waters of Lake Mead, Nevada. *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues* 2001:116-40.
- [19] Kümmerer K. Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - A review. *Chemosphere* 2001;45:957-69.
- [20] Christensen FM. Pharmaceuticals in the environment - A human risk? *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 1998;28:212-21.

- [21] Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* 2002;266:175-89.
- [22] Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 1999;107:907-38.
- [23] Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology* 2002;36:1202-11.
- [24] Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky PF, Ingerslev F, Holten Lützhøft HC, Jørgensen SE. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 1998;36:357-93.
- [25] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz K-. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 1999;225:109-18.
- [26] Hernando MD, Mezcua M, Fernández-Alba AR, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 2006;69:334-42.
- [27] Weigel S, Berger U, Jensen E, Kallenborn R, Thoresen H, Hühnerfuss H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere* 2004;56:583-92.
- [28] Lishman L, Smyth SA, Sarafin K, Kleywegt S, Toito J, Peart T et al. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 2006;367:544-58.
- [29] Winkler M, Lawrence JR, Neu TR. Selective degradation of ibuprofen and clofibrac acid in two model river biofilm systems. *Water Research* 2001;35:3197-205.

- [30] Boreen AL, Arnold WA, McNeill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquat. Sci.* 2003;65:320-41.
- [31] Tixier C, Singer HP, Oellers S, Müller SR. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science and Technology* 2003;37:1061-8.
- [32] CCLIN P-. Elimination of liquid effluents in hospital establishments-recommendations, Institute of biomedical, Cordeliers 1999.
- [33] Suarez S. Strategies for the treatment of municipal and hospital wastewaters containing pharmaceutical and personal care products 2008.
- [34] Stan HJ, Heberer T. Pharmaceuticals in the aquatic environment. *Analysis* 1997;25:M20-3.
- [35] Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 1998;32:3245-60.
- [36] Miao X-, Bishay F, Chen M, Metcalfe CD. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environmental Science and Technology* 2004;38:3533-41.
- [37] Liu H, Zhang G-, Liu C-, Li L, Xiang M. Characteristics of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and Nanming River of Guiyang City, China. *Huanjing Kexue/Environmental Science* 2009;30:687-92.
- [38] Auerbach EA, Seyfried EE, McMahon KD. Tetracycline resistance genes in activated sludge wastewater treatment plants. *Water Research* 2007;41:1143-51.
- [39] Li D, Yang M, Hu J, Ren L, Zhang Y, Li K. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2008;27:80-6.

- [40] Kim S, Jensen JN, Aga DS, Weber AS. fate of tetracycline resistant bacteria as a function of activated sludge process organic loading and growth rate. *Water Science and Technology* 2007;55:291-7.
- [41] McArdell CS, Molnar E, Suter MJ-, Giger W. Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 2003;37:5479-86.
- [42] Ok YS, Kim S-, Kim K-, Lee SS, Moon DH, Lim KJ et al. Monitoring of selected veterinary antibiotics in environmental compartments near a composting facility in Gangwon Province, Korea. *Environ. Monit. Assess.* 2010:1-9.
- [43] Carballa M, Omil F, Lema JM, Llompart M, García-Jares C, Rodríguez I et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 2004;38:2918-26.
- [44] Carballa M, Omil F, Lema JM, Llompart M, García C, Rodríguez I et al. behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. *Water Science and Technology* 2005;52:29-35.
- [45] Carballa M, Fink G, Omil F, Lema JM, Ternes T. Determination of the solid-water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research* 2008;42:287-95.
- [46] Suárez S, Ramil M, Omil F, Lema JM. removal of pharmaceutically active compounds in nitrifying-denitrifying plants. *Water Science and Technology* 2005;52:9-14.
- [47] Clara M, Strenn B, Kreuzinger N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research* 2004;38:947-54.

- [48] Petrović M, Hernando MD, Díaz-Cruz MS, Barceló D. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: A review. *Journal of Chromatography A* 2005;1067:1-14.
- [49] Drewes JE, Fox P, Jekel M. Occurrence of iodinated X-ray contrast media in domestic effluents and their fate during indirect potable reuse. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 2001;36:1633-45.
- [50] Drewes JE, Heberer T, Reddersen K. fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water Science and Technology* 2002;46:73-80.
- [51] Strenn B, Clara M, Gans O, Kreuzinger N. carbamazepine, diclofenac, ibuprofen and bezafibrate - investigations on the behaviour of selected pharmaceuticals during wastewater treatment. *Water Science and Technology* 2004;50:269-76.
- [52] Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters* 2002;131:5-17.
- [53] Clara M, Strenn B, Gans O, Martinez E, Kreuzinger N, Kroiss H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 2005;39:4797-807.
- [54] Strenn B, Clara M, Gans O, Kreuzinger N. the compartment of selected pharmaceuticals in sewage treatment plants. *Progress in Water Resources* 2003;9:273-82.
- [55] Heberer T, Schmidt-Bäumler K, Stan H-. Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: Drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and groundwater. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1998;26:272-8.

- [56] Boxall ABA, Kolpin DW, Halling-Sørensen B, Tolls J. Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environmental Science and Technology* 2003;37:286A-94A.
- [57] Francke EL, Neu HC. Chloramphenicol and tetracyclines. *Med. Clin. North Am.* 1987;71:1155-68.
- [58] Klein NC, Cunha BA. Tetracyclines. *Med. Clin. North Am.* 1995;79:789-801.
- [59] Pastor E, Eiros JM, Mayo A. Evolution of antibiotic consumption in Spain [1]. *Med. Clin.* 2003;120:78.
- [60] Díaz Peromingo JA, Villamil Cajoto I, Buján De Gonzalo L. Adequacy of the pharmacological disponibility in a Department of Internal Medicine to the who essential drug list. *Anales de Medicina Interna* 2007;24:173-6.
- [61] Suñé Arbussá JM. La real farmacopea española. *Ciencia y Tecnologia Pharmaceutica* 1999;9:31-7.
- [62] Qiang Z, Adams C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK a) for human and veterinary antibiotics. *Water Research* 2004;38:2874-90.
- [63] Oka H, Ikai Y, Kawamura N, Yamada M, Harada K-, Ito S et al. Photodecomposition products of tetracycline in aqueous solution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1989;37:226-31.
- [64] Stephens CR, Murai K, Brunings KJ, Woodward RB. Acidity constants of the tetracycline antibiotics. *J. Am. Chem. Soc.* 1956;78:4155-8.
- [65] Leeson LJ, Krueger JE, Nash RA. Concerning the structural assignment of the second and third acidity constants of the tetracycline antibiotics. *Tetrahedron Lett.* 1963;4:1155-60.
- [66] Bhatt VK, Jee RD. Micro-ionization acidity constants for tetracyclines from fluorescence measurements. *Anal. Chim. Acta* 1985;VOL. 167:233-40.



- [67] Goodman, Gilman. "Las bases farmacológicas de la terapéutica". Médica Panamericanos, 8va Ed," 1991.
- [68] Hamscher G, Pawelzick HT, Sczesny S, Nau H, Hartung J. Antibiotics in dust originating from a pig-fattening farm: A new source of health hazard for farmers? *Environmental Health Perspectives* 2003;111:1590-4.
- [69] Hamscher G, Pawelzick HT, Höper H, Nau H. Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2005;24:861-8.
- [70] Chander Y, Kumar K, Goyal SM, Gupta SC. Antibacterial activity of soil-bound antibiotics. *Journal of Environmental Quality* 2005;34:1952-7.
- [71] Pomati F, Netting AG, Calamari D, Neilan BA. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology* 2004;67:387-96.
- [72] Westergaard K, Müller AK, Christensen S, Bloem J, Sørensen SJ. Effects of tylosin as a disturbance on the soil microbial community. *Soil Biol. Biochem.* 2001;33:2061-71.
- [73] Lindsey ME, Meyer M, Thurman EM. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* 2001;73:4640-6.
- [74] Zurhelle G, Petz M, Mueller-Seitz E, Siewert E. Metabolites of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline and their distribution in egg white, egg yolk, and hen plasma. *J. Agric. Food Chem.* 2000;48:6392-6.
- [75] Kennedy DG, McCracken RJ, Cannavan A, Hewitt SA. Use of liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of residues of antibiotics in meat and milk. *Journal of Chromatography A* 1998;812:77-98.

[76] Balizs G, Hewitt A. Determination of veterinary drug residues by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2003;492:105-31.

[77] Nwosu VC. Antibiotic resistance with particular reference to soil microorganisms. *Research in Microbiology* 2001;152:421-30.

[78] Peak N, Knapp CW, Yang RK, Hanfelt MM, Smith MS, Aga DS et al. Abundance of six tetracycline resistance genes in wastewater lagoons at cattle feedlots with different antibiotic use strategies. *Environmental Microbiology* 2007;9:143-51.

[79] Moore JE, Rao JR, Moore PJA, Millar BC, Goldsmith CE, Loughrey A et al. Determination of total antibiotic resistance in waterborne bacteria in rivers and streams in Northern Ireland: Can antibiotic-resistant bacteria be an indicator of ecological change? *Aquat. Ecol.* 2009:1-10.

[80] Palominos RA, Mondaca MA, Giraldo A, Peñuela G, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today* 2009.

[81] Yang S, Carlson K. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes. *Water Research* 2003;37:4645-56.

[82] Mulroy A. When the cure is the problem. *Water Environ. Technol.* 2001;13:32-6.

[83] Lin AY-, Yu T-, Lateef SK. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *J. Hazard. Mater.* 2009.

[84] Gulkowska A, Leung HW, So MK, Taniyasu S, Yamashita N, Yeung LWY et al. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research* 2008;42:395-403.

[85] Choi K-, Son H-, Kim S-. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Science of the Total Environment* 2007;387:247-56.

- [86] Karthikeyan KG, Meyer MT. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Science of the Total Environment* 2006;361:196-207.
- [87] Yang S, Cha J, Carlson K. Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2005;1097:40-53.
- [88] Choi K-, Kim S-, Kim C-, Kim S-. Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD. *Chemosphere* 2007;66:977-84.
- [89] Batt AL, Kim S, Aga DS. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. *Chemosphere* 2007;68:428-35.
- [90] Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch H-, Haist-Gulde B et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology* 2002;36:3855-63.
- [91] Stackelberg PE, Gibs J, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Lippincott RL. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment* 2007;377:255-72.
- [92] Halling-Sørensen B, Sengeløv G, Tjørnelund J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2002;42:263-71.
- [93] Zhang T, Zhang M, Zhang X, Fang HH. Tetracycline resistance genes and tetracycline resistant lactose-fermenting Enterobacteriaceae in activated sludge of sewage treatment plants. *Environmental Science and Technology* 2009;43:3455-60.

- [94] Zhang X, Wu B, Zhang Y, Zhang T, Yang L, Fang HHP et al. Class 1 integronase gene and tetracycline resistance genes tetA and tetC in different water environments of Jiangsu Province, China. *Ecotoxicology* 2009;1-9.
- [95] Ben W, Qiang Z, Adams C, Zhang H, Chen L. Simultaneous determination of sulfonamides, tetracyclines and tiamulin in swine wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2008;1202:173-80.
- [96] Björklund H, Bondestam J, Bylund G. Residues of oxytetracycline in wild fish and sediments from fish farms. *Aquaculture* 1990;86:359-67.
- [97] Coyne R, Hiney M, O'Connor B, Kerry J, Cazabon D, Smith P. Concentration and persistence of oxytetracycline in sediments under a marine salmon farm. *Aquaculture* 1994;123:31-42.
- [98] Fujita K, Ito K, Takayama M, Tanno K, Murayama M, Saito Y. Biological method for residual tetracyclines in propolis. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan* 1996;37:222-5.
- [99] Baguer AJ, Jensen J, Krogh PH. Effects of the antibiotics oxytetracycline and tylosin on soil fauna. *Chemosphere* 2000;40:751-7.
- [100] Oka H, Ito Y, Matsumoto H. Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods. *Journal of Chromatography A* 2000;882:109-33.
- [101] Winckler T. Pharmacogenetics: Genome analysis to predict efficacy and safety of drugs. *Deutsche Apotheker Zeitung* 2000;140:83-9.
- [102] Hamscher G, Sczesny S, Höper H, Nau H. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 2002;74:1509-18.

- [103] Boxall ABA, Fogg LA, Kay P, Blackwell PA, Pemberton EJ, Croxford A. Prioritisation of veterinary medicines in the UK environment. *Toxicol. Lett.* 2003;142:207-18.
- [104] Kim S-, Nonaka L, Suzuki S. Occurrence of tetracycline resistance genes tet(M) and tet(S) in bacteria from marine aquaculture sites. *FEMS Microbiol. Lett.* 2004;237:147-56.
- [105] Yang S, Cha J, Carlson K. Quantitative determination of trace concentrations of tetracycline and sulfonamide antibiotics in surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/ion trap tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2004;18:2131-45.
- [106] Boxall A, Long C. Veterinary medicines and the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2005;24:759-60.
- [107] Koike S, Krapac IG, Oliver HD, Yannarell AC, Chee-Sanford JC, Aminov RI et al. Monitoring and source tracking of tetracycline resistance genes in lagoons and groundwater adjacent to swine production facilities over a 3-year period. *Appl. Environ. Microbiol.* 2007;73:4813-23.
- [108] Verma B, Robarts RD, Headley JV. Impacts of tetracycline on planktonic bacterial production in prairie aquatic systems. *Microbial Ecology* 2007;54:52-5.
- [109] Unusan N. Occurrence of chloramphenicol, streptomycin and tetracycline residues in ultra-heat-treatment milk marketed in Turkey. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2009;60:359-64.
- [110] Navrátilová P, Borkovcová I, Dračková M, Janštová B, Lenka V. Occurrence of tetracycline, chlortetracyclin, and oxytetracycline residues in raw cow's milk. *Czech Journal of Food Sciences* 2009;27:379-85.
- [111] Boonsaner M, Hawker DW. Accumulation of oxytetracycline and norfloxacin from saline soil by soybeans. *Sci. Total Environ.* 2010.

- [112] Börjesson S, Mattsson A, Lindgren P-. Genes encoding tetracycline resistance in a full-scale municipal wastewater treatment plant investigated during one year. *J. Water Health* 2010;8:247-56.
- [113] Cháfer-Pericás C, Maquieira T, Puchades R, Company B, Miralles J, Moreno A. Multiresidue determination of antibiotics in aquaculture fish samples by HPLC-MS/MS. *Aquac. Res.* 2010;41.
- [114] Chang X, Meyer MT, Liu X, Zhao Q, Chen H, Chen J- et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. *Environ. Pollut.* 2010;158:1444-50.
- [115] Locatelli MAF, Sodr  FF, Jardim WF. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2010:1-9.
- [116] Pena A, Paulo M, Silva LJG, Seifrtov M, Lino CM, Solich P. Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: A pilot study in Portugal. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010;396:2929-36.
- [117] Prado N, Montelon C, Ochoa J, Amrane A. Evaluation of the toxicity of veterinary antibiotics on activated sludge using modified Sturm tests - Application to tetracycline and tylosine antibiotics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010;85:471-7.
- [118] Stachowiak M, Clark SE, Templin RE, Baker KH. Tetracycline-resistant *Escherichia coli* in a small stream receiving fish hatchery effluent. *Water Air Soil Pollut.* 2010;211:251-9.
- [119] Tao R, Ying G-, Su H-, Zhou H-, Sidhu JPS. Detection of antibiotic resistance and tetracycline resistance genes in Enterobacteriaceae isolated from the Pearl rivers in South China. *Environ. Pollut.* 2010;158:2101-9.

- [120] Tsai W-, Huang T-, Chen H-, Huang J-, Hsue M-, Chuang H- et al. Determination of tetracyclines in surface water and milk by the magnesium hydroxide coprecipitation method. *Journal of Chromatography A* 2010;1217:415-8.
- [121] Zhao L, Dong YH, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China. *Sci. Total Environ.* 2010;408:1069-75.
- [122] Richardson ML, Bowron JM. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* 1985;37:1-12.
- [123] Calamari D. Assessment of persistent and bioaccumulating chemicals in the aquatic environment. *Toxicology* 2002;181-182:183-6.
- [124] Pinkston KE, Sedlak DL. Transformation of aromatic ether- and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environmental Science and Technology* 2004;38:4019-25.
- [125] Glassmeyer ST, Shoemaker JA. Effects of chlorination on the persistence of pharmaceuticals in the environment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2005;74:24-31.
- [126] Bedner M, MacCrehan WA. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environmental Science and Technology* 2006;40:516-22.
- [127] Huber MM, Korhonen S, Ternes TA, Von Gunten U. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Research* 2005;39:3607-17.
- [128] Cooney DO. *Adsorption Design for Wastewater Treatment* 1999.
- [129] Brillas E, Mur E, Sauleda R, Sánchez L, Peral J, Domènech X et al. Aniline mineralization by AOP's: Anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998;16:31-42.
- [130] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 1999;53:51-9.

[131] Misra DN. Adsorption and orientation of tetracycline on hydroxyapatite. *Calcified Tissue International* 1991;48:362-7.

[132] Beliakova MM, Bessonov SI, Sergeyev BM, Smirnova IG, Dobrov EN, Kopylov AM. Rate of tetracycline photolysis during irradiation at 365 nm. *Biochemistry (Moscow)* 2003;68:182-7.

[133] Weichgrebe D, Danilova E, Rosenwinkel K-, Vedenjapin AA, Baturova M. electrochemical oxidation of drug residues in water by the example of tetracycline, gentamicine and aspirin®. *Water Science and Technology* 2004;49:201-6.

[134] Kulshrestha P, Giese Jr. RF, Aga DS. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil. *Environmental Science and Technology* 2004;38:4097-105.

[135] Figueroa RA, Leonard A, Mackay AA. Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays. *Environmental Science and Technology* 2004;38:476-83.

[136] Di Paola A, Addamo M, Augugliaro V, García-López E, Loddo V, Marci G et al. Photolytic and TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of aqueous solutions of tetracycline. *Fresenius Environ. Bull.* 2004;13:1275-80.

[137] Gujarathi NP, Han B, Linden JC, Wickramasinghe R. phytoremediation of oxytetracycline from wastewater. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings* 2005:5755.

[138] Jones AD, Bruland GL, Agrawal SG, Vasudevan D. Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2005;24:761-70.

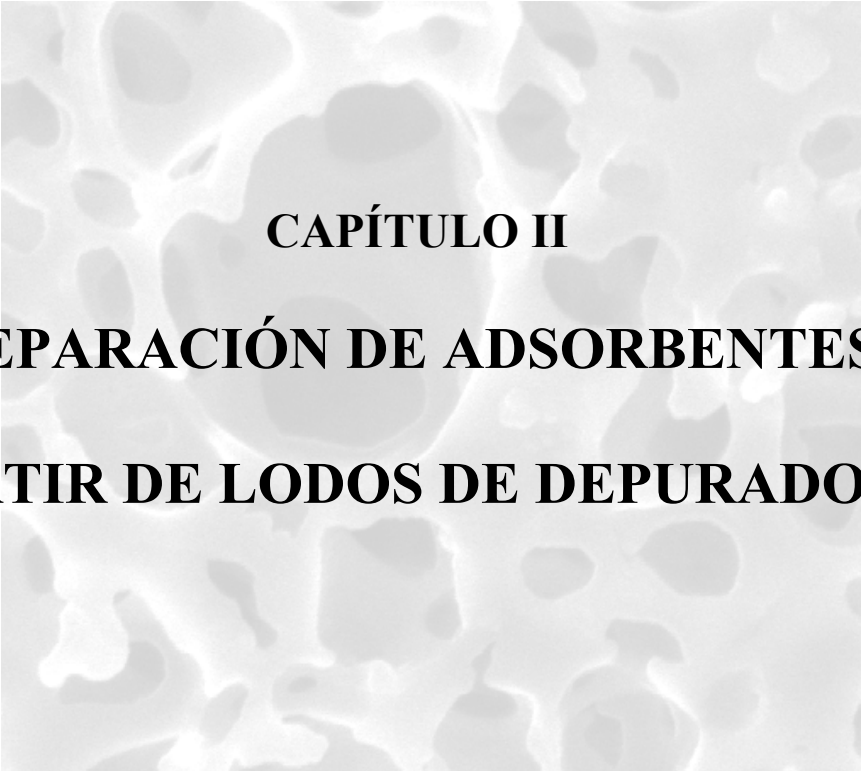
[139] Kim S, Eichhorn P, Jensen JN, Weber AS, Aga DS. Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. *Environmental Science and Technology* 2005;39:5816-23.



- [140] Reyes C, Fernández J, Freer J, Mondaca MA, Zaror C, Malato S et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2006;184:141-6.
- [141] Sah H. Degradation patterns of tetracycline antibiotics in reverse micelles and water. *Biomedical Chromatography* 2006;20:1142-9.
- [142] Werner JJ, Arnold WA, McNeill K. Water hardness as a photochemical parameter: Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH. *Environmental Science and Technology* 2006;40:7236-41.
- [143] Başakçılardan-Kabakci S, Thompson A, Cartmell E, Le Corre K. Adsorption and precipitation of tetracycline with struvite. *Water Environment Research* 2007;79:2551-6.
- [144] Turku I, Sainio T, Paatero E. Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica. *Environmental Chemistry Letters* 2007;5:225-8.
- [145] Arikan OA. Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves. *Journal of Hazardous Materials* 2008.
- [146] Chang P-, Li Z, Yu T-, Munkhbayer S, Kuo T-, Hung Y- et al. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. *Journal of Hazardous Materials* 2008.
- [147] Chen Y, Hu C, Qu J, Yang M. Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008;197:81-7.
- [148] Choi K-, Kim S-, Kim S-. Removal of tetracycline and sulfonamide classes of antibiotic compound by powdered activated carbon. *Environmental Technology* 2008;29:333-42.
- [149] Jiao S, Zheng S, Yin D, Wang L, Chen L. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere* 2008;73:377-82.

- [150] Li K, Yediler A, Yang M, Schulte-Hostede S, Wong MH. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere* 2008;72:473-8.
- [151] Parolo ME, Savini MC, Vallés JM, Baschini MT, Avena MJ. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science* 2008;40:179-86.
- [152] Uslu MO, Balcioglu IA. Ozonation of animal wastes containing oxytetracycline. *Ozone: Science and Engineering* 2008;30:290-9.
- [153] Wang R, Wei R-, Liu T-, Wang T. Sorption characteristics of veterinary antibiotics chlortetracycline on manure. *Huanjing Kexue/Environmental Science* 2008;29:1363-8.
- [154] Choi K-, Kim S-, Kim S-. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials* 2008;151:38-43.
- [155] Caroni ALPF, de Lima CRM, Pereira MR, Fonseca JLC. The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosan particles. *J. Colloid Interface Sci.* 2009.
- [156] Chang P-, Jean J-, Jiang W-, Li Z. Mechanism of tetracycline sorption on rectorite. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 2009;339:94-9.
- [157] Liu Y, Gan X, Zhou B, Xiong B, Li J, Dong C et al. Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO<sub>2</sub> nanopore arrays electrode. *J. Hazard. Mater.* 2009;171:678-83.
- [158] Prado N, Ochoa J, Amrane A. Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 2009.
- [159] Wen X, Jia Y, Li J. Degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude lignin peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium* - A white rot fungus. *Chemosphere* 2009.

[160] Xu Z, Fan J, Zheng S, Ma F, Yin D. On the adsorption of tetracycline by calcined magnesium-aluminum hydrotalcites. *J. Environ. Qual.* 2009;38:1302-10.



**CAPÍTULO II**

**PREPARACIÓN DE ADSORBENTES A  
PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA**



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Tratamientos de los lodos de depuradora

Un problema ambiental a considerar, derivado del tratamiento de las aguas residuales urbanas es el manejo de los lodos provenientes de los tratamientos primario y secundario de las mismas [1]. Estos lodos son fangos semisólidos con bajos contenidos en sólidos de interés tecnológico, por lo que carecen de interés económico y sí un gran perjuicio ambiental. El lodo es un subproducto de la mayoría de los procesos de tratamiento de aguas residuales, cuya gestión es problemática tratándose como residuos tóxicos peligrosos. El lodo procedente de aguas residuales suele emplearse como fertilizante [2,3].

Los procesos de tratamiento de aguas residuales permiten eliminar una gran variedad de contaminantes, si bien los agentes patógenos que contienen las aguas residuales se concentran en el lodo [1,4]. Para que el lodo que contiene agentes patógenos sea inocuo para su uso general, se debe guardar por un período prolongado (por ejemplo, secarse al sol de 6 a 12 meses en una zona de clima cálido) o bien someterse a alguna forma de tratamiento que eleve la temperatura lo suficiente para eliminar los huevos y, en particular, los de la especie *Ascaris*, que son los más persistentes de todos los patógenos fecales que contiene el lodo [4]. Puesto que el lodo contiene típicamente más de 90% de agua [5] y se necesita, una temperatura de 55°C para inactivar los agentes patógenos, el tratamiento con calor proveniente de una fuente de energía externa es costoso.

Existen múltiples alternativas distintas a la tradicional disposición de los lodos en monorellenos, o rellenos sanitarios, las cuales apuntan hacia una valorización de estos biosólidos. Entre estas opciones destaca la incorporación al suelo, después de un proceso de estabilización, aprovechando sus altos contenidos de materia orgánica, fósforo, nitrógeno, potasio, entre otros. Otra alternativa viable es el tratamiento de los biosólidos mediante técnicas de compostaje [3,6], para su posterior uso en la recuperación de suelos erosionados. Sin embargo, a pesar de las diferentes alternativas existentes para su valorización, la desconfianza que provoca la reutilización de lodos es

inegable. Otra alternativa existente para llevar a cabo la valorización de estos residuos es la incineración, aprovechando, así, su elevado poder calorífico. Esta opción, además de recuperar energía, permite reducir el volumen del residuo y, por consiguiente, el problema de su disposición final. Esta alternativa presenta el inconveniente de la formación de dioxinas y subproductos de combustión tóxicos.

Actualmente, para convertir su materia orgánica en sólidos estables, reducir la masa y volumen de agua y destruir los microorganismos patógenos, el lodo se concentra por sedimentación y coagulación-floculación. Este lodo, así concentrado, se puede tratar con cal, como bactericida, y exponerlo al sol para evaporar su agua, hacerlo pasar sobre filtros de arena, filtrarlo a vacío o centrifugarlo para eliminar una parte importante del agua [7]. Sin embargo, ninguna de estas técnicas es completamente satisfactoria por sus costos y problemas técnicos.

Así como el tratamiento de aguas residuales es una de las muchas medidas posibles de protección de la salud, el tratamiento del lodo se puede combinar o reemplazar con otras medidas para evitar que su aprovechamiento transmita enfermedades infecciosas. Aunque se encuentra aún en fase de estudio, en la actualidad se están barajando otras posibilidades para la disposición de lodos de depuradoras, entre ellas, la obtención de materiales adsorbentes y/o catalizadores, como son los carbones activados, una de las más prometedoras, puesto que supone una gestión interesante desde el punto de vista medioambiental [8].

Los lodos se suelen someter a un tratamiento térmico para mejorar sus características y poder preparar carbones activados que cumplan las normas comerciales de calidad. Cuando el lodo se calienta progresivamente en atmósfera inerte, experimenta una serie de transformaciones y reacciones de descomposición que dependen de cada lodo en particular (tipo, tamaño de partícula, tiempo a que fueron sometidos a pirólisis) y de las condiciones experimentales (presión de gas inerte utilizado, temperatura alcanzada, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia).

Los productos de la pirólisis son siempre un residuo sólido (semicoque o coque), productos líquidos (alquitranes) y gases de composición variable. Este proceso se considera como una destilación destructiva y constituye una vía importante para la obtención de hidrocarburos y combustibles tanto líquidos como gaseosos; el producto mayoritario, sin embargo, es el residuo sólido.

## **1.2. Procesos de producción de carbones activados comerciales**

En la obtención de carbones activados se han usado diversos materiales orgánicos como carbón vegetal, madera, hulla, serrín, turba, lignito, caña de azúcar, residuos celulósicos, hueso de aceituna, cáscara de coco, nueces, arroz, melaza, mazorca de maíz, petróleo, etc. Debido al pobre rendimiento en la producción de carbón activado, se usa la materia prima que esté en mayor disponibilidad, al menor costo y en grandes cantidades en un área geográfica determinada. Los recursos limitados de las materias primas y su elevado coste, en conjunción con la cada vez más extensa aplicación de estos sistemas en la eliminación de contaminantes gaseosos y líquidos, han incentivado la investigación de nuevos materiales como precursores para la obtención de materiales adsorbentes [9].

La fabricación del carbón activado puede hacerse por procesos físicos, o gasificación controlada del carbón, y por procesos químicos [10]. Ambos procesos incluyen dos etapas, i) carbonización y ii) activación. La carbonización es la transformación de la materia prima en carbón. La activación es el proceso de oxidación lenta del carbón resultante por medio del cual se forman el entramado de poros microscópicos (cuyas dimensiones son del orden de nanómetros) en la superficie del carbón. Las diferencias entre ambos procesos de activación se centra, básicamente, en el procedimiento y el agente activante utilizado. A continuación se describen, en mayor detalle, cada uno de estos procesos.

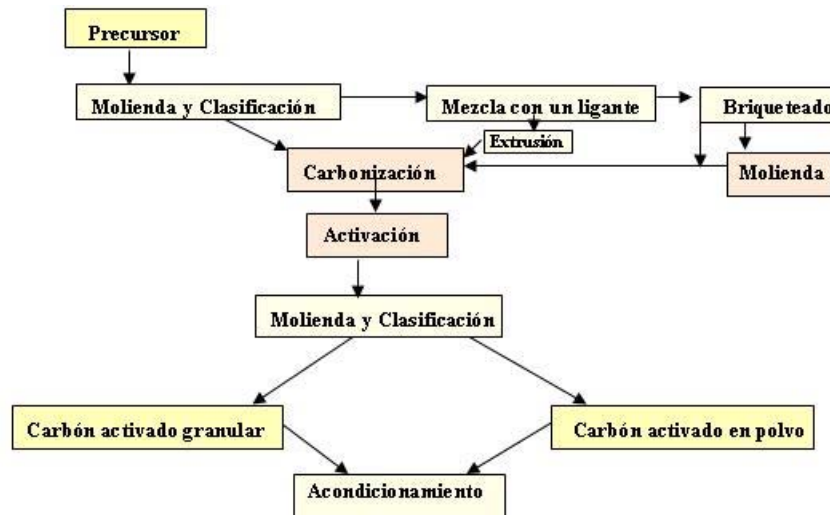


### 1.2.1. Activación física

La preparación de carbón activado por activación física, consta de dos etapas: carbonización de un precursor carbonoso y, posteriormente, activación mediante un proceso de gasificación a altas temperaturas (800-1000°C), en presencia de un agente activante (oxidante) como aire, vapor de agua, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o bien una mezcla de ellos [11,12]. En algunas ocasiones son necesarios ciertos pretratamientos como la molienda y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del precursor. En otras ocasiones, el material de partida es molido hasta formar un fino polvo, después, compactado con algún aglomerante en forma de briquetas y, luego, vuelto a moler hasta obtener el tamaño deseado. De esta forma se consigue una mejor difusión del agente activante y, por lo tanto, una mejor porosidad en el carbón activado resultante.

Otra etapa previa a la activación propiamente dicha es la carbonización, en la cual el precursor es sometido a elevadas temperaturas (del orden de 800 °C) en atmosfera inerte, para eliminar las sustancias volátiles y dejar un residuo carbonoso que será el que se someta a la activación. Durante la salida de los gases y vapores del precursor se produce una porosidad “incipiente” en el carbonizado, la cual se desarrolla aún más durante la etapa de activación.

La activación, propiamente dicha, puede ser un proceso totalmente independiente de la carbonización o llevarse a cabo simultáneamente con ésta. En la etapa de activación, se hace reaccionar al agente activante con los átomos de carbono del carbonizado, de forma que se produzca un “quemado selectivo” que va penetrando progresivamente, generando poros y aumentando la porosidad hasta transformarlo en un carbón activado. En la Figura II.1 se presenta un diagrama con las diferentes etapas que se deben seguir para obtener un carbón activado mediante activación física.



**Figura II.1.** Diagrama del proceso de preparación de carbones activados mediante activación física.

### 1.2.2. Activación Química

En la preparación de carbones activados mediante activación química no existen dos etapas diferenciadas, sino que la carbonización y la activación se producen de forma simultánea [13]. El método de activación química consiste en poner en contacto el precursor carbonoso con un compuesto químico determinado, conocido como agente activante, y someterle a un tratamiento térmico (400-900°C) [14,15], con lo que se produce un cambio significativo en la estructura del material y un desarrollo muy importante de su porosidad. Normalmente, el material obtenido tras la activación es sometido a una etapa posterior de lavado para la eliminación del exceso de agente activante y parte de la materia inorgánica.

El método de activación química presenta ventajas importantes respecto del método de activación física, como son [12,14-16]:

- Emplea tiempos de tratamientos menores.
- Se suele llevar a cabo en una sola etapa.
- Los rendimientos son mayores.

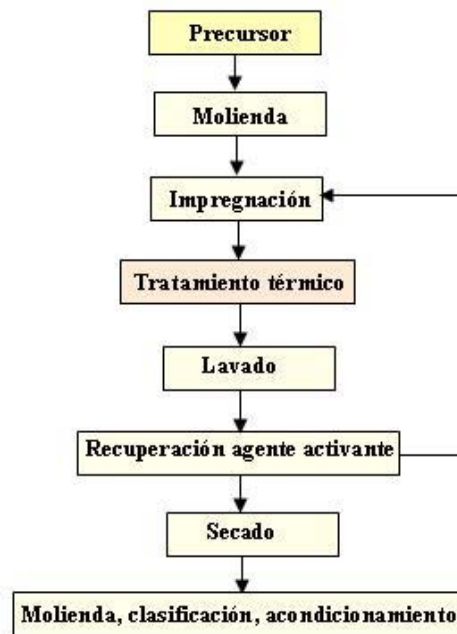
- Seleccionando las variables de proceso, permite obtener carbones activados con áreas superficiales elevadas y, al mismo tiempo, con porosidades estrechas.
- Los materiales con un elevado contenido en materia mineral se activan mejor.

La activación química presenta, sin embargo, algunas desventajas. Así, dependiendo del tipo de agente activante empleado, puede incorporar impurezas que afectan a las propiedades del carbón activado [17]. Existen numerosos compuestos que podrían ser usados como agentes activantes, no obstante, los más usados industrialmente son el cloruro de zinc [10], el ácido fosfórico y los hidróxidos de sodio y potasio. La activación química con  $ZnCl_2$  ha sido el método más usado, habiéndose empleado como precursores tanto carbones minerales [18] como materiales lignocelulósicos [19,20]. Su uso, sin embargo, se ha restringido mucho en la actualidad debido a los problemas medioambientales que conlleva el uso del  $ZnCl_2$ . No obstante, algunos países como China aún siguen usando este método para producir carbón activado.

La activación química con  $H_3PO_4$  [21], prácticamente, ha desplazado la de  $ZnCl_2$  [21], y los precursores usados en este tipo de activación son, en su mayoría, como en el caso del  $ZnCl_2$ , residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.). La activación con  $H_3PO_4$  implica las siguientes etapas: (i) molienda y clasificación del material de partida, (ii) mezcla del precursor con  $H_3PO_4$  (reciclado y fresco), (iii) tratamiento térmico en atmósfera inerte entre 100 y 200 °C, manteniendo la temperatura aproximadamente 1 hora, seguido de un nuevo tratamiento térmico hasta 400-500 °C, manteniendo esta temperatura en torno a 1 hora, y (iv) lavado, secado, clasificación del carbón activado y reciclado del  $H_3PO_4$ .

La activación química con hidróxidos se desarrolló durante los años 70 para producir los denominados “*carbones superactivados*”; la bibliografía recoge un amplio número de estudios relacionados con la activación química con hidróxidos (NaOH y KOH) [14,15,22-26]. A diferencia de los otros dos agentes activantes, los precursores idóneos para la activación con hidróxidos son aquellos de bajo contenido en volátiles y alto contenido en carbono, como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc. En esta activación, el hidróxido se mezcla con el precursor, en una

suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física. Cuando la impregnación tiene lugar en medio acuoso, la activación se lleva a cabo con dos tratamientos térmicos consecutivos en atmósfera inerte. El primero, a temperaturas bajas, pero superiores a 200 °C, que se utiliza sólo para evaporar el agua y dispersar el hidróxido, y el segundo, entre 700 y 900 °C. En el caso de una mezcla física, no es necesario llevar a cabo el primer tratamiento. En la Figura II.2 se presenta un diagrama simple del proceso de activación química para la obtención de carbones activados.



**Figura II.2.** Diagrama del proceso de preparación de carbones activados mediante activación química.

### 1.2.3. Aglomeración

La aglomeración se produce cuando partículas pequeñas de materiales sólidos se comprimen para producir formas coherentes de mayor tamaño. Para Rumpf [27], el aumento de tamaño por aglomeración es un término genérico que indica la combinación de partículas con modificación de tamaño. Según Pietsch [28], la aglomeración consiste en la unión de partículas de tamaño pequeño debido a fuerzas físicas que actúan a distancias cortas, y para Zimmer y col. [29], el aumento de tamaño incluye todos los procesos en los cuales pequeñas partículas dispersas en gases o líquidos se agregan para

formar un producto de mayor tamaño. Teniendo en cuenta estas propuestas y los aspectos comunes de las mismas, se puede definir la aglomeración como: *“la agrupación espontánea o provocada de partículas sólidas pequeñas que, debido a fuerzas de adhesión internas o fuerzas externas, forman un agregado de mayor tamaño con cambio de algunas propiedades físicas”*.

Aunque, algunas veces, la aglomeración de partículas tiene consecuencias negativas, especialmente en las aglomeraciones no provocadas, ésta presenta claras ventajas de aplicación en muchos procesos industriales, mejorando las propiedades de las partículas. Algunas de las ventajas inherentes al aumento de tamaño de partículas sólidas [28] son:

- Ausencia o muy bajo contenido de polvo, aumentando la seguridad en la manipulación y evitando pérdidas.
- Mejora del almacenamiento y manipulación, ya que no se producen segregaciones significativas.
- Mayor facilidad de medida y dosificación.
- Aumento de la densidad de carga y disminución de volumen.
- Forma y tamaño de partícula determinados.
- Control de algunas propiedades del aglomerado, mediante variaciones de densidad y porosidad.
- Productos más atractivos, con aumento del valor de venta.

### **1.3. Motivación para la preparación de carbones activados a partir de lodos de depuradora**

Prácticamente todos los materiales con un elevado contenido en carbono pueden ser utilizados como materia prima para la obtención de carbón activado. Sin embargo, los carbones comerciales se producen, principalmente, a partir de combustibles fósiles tales como la antracita, el lignito o la turba y materiales como la madera [9]. Como se comentó anteriormente, los recursos limitados de las materias primas comentadas anteriormente y su elevado costo, en conjunto con la cada vez más extensa aplicación de

los carbones activados en la eliminación de contaminantes, han promovido la investigación de nuevos materiales como precursores para la obtención de materiales adsorbentes [9]. El uso de lodos directamente como adsorbentes ha sido estudiado por varios autores [30-32], sin embargo, otros han utilizado los lodos transformándolos en materiales adsorbente [33-41].

La búsqueda de una nueva vía para llevar a cabo la valoración de los lodos de depuradora, a través del estudio de parámetros que permitan la optimización en la preparación de carbones activados, para su aplicación en los procesos de depuración de aguas fue la principal motivación de este estudio. Así, se lograría una completa estabilización de los biosólidos, eliminando totalmente los microorganismos patógenos, y se llevaría a cabo la generación de un adsorbente final de alto valor y demanda comercial. Un aspecto importante a estudiar en este campo es el papel de los aglomerantes de alto rendimiento y bajo coste; por lo tanto, éste será un aspecto destacado a estudiar en este Capítulo.

#### **1.4. Objetivos**

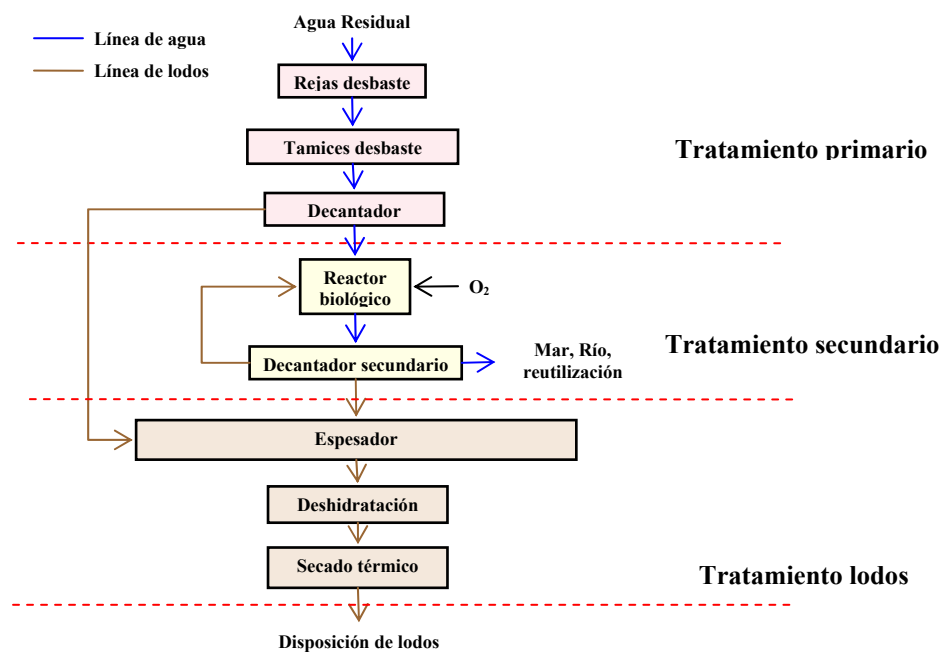
El objetivo general de este Capítulo es estudiar la preparación de materiales adsorbentes a partir de lodos de depuradora. Estos materiales presentan unas propiedades químicas y texturales muy apropiadas para la adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos. En este sentido, esta investigación trata de optimizar el proceso de preparación de carbones activados utilizando un método estadístico de planificación experimental; de este modo, se pretende obtener materiales derivados de los lodos mediante activación química con NaOH para conseguir que éstos posean las propiedades idóneas para la eliminación de contaminantes de las aguas. Un aspecto importante a analizar será el efecto de los aglomerantes en las características superficiales y adsorbentes de los materiales obtenidos. Además, con el fin de comparar los resultados obtenidos con los carbones activados preparados a partir de los lodos con los correspondientes a un carbón comercial, se estudiará el comportamiento adsorbente de un carbón comercial, suministrado por la casa Merck.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Origen y características de los lodos de partida

Como se ha comentado en la sección anterior, la materia prima utilizada para la obtención de los carbones activados ha sido lodo procedente de depuradora. En este estudio se han empleado lodos de la estación depuradora de la empresa Aguas y Servicios de la Costa Tropical de Granada. Los lodos procedentes de la EDAR, que trata aguas residuales del municipio de Motril, están deshidratados por centrifugación.

En la Figura II.3 se presenta el diagrama de flujo de la depuradora, diferenciando las operaciones unitarias que conforman la línea de agua y la de tratamiento de lodos. Los lodos procedentes de la EDAR han sido sometidos a deshidratación y, posteriormente, han sido secados térmicamente a 80°C.



**Figura II.3.** Diagrama de flujo de la estación depuradora de la empresa de Aguas y Servicios de la Costa Tropical de Granada, ubicada en Motril.

## 2.2. Preparación de los carbones activados a partir de lodos

La transformación de los lodos en carbones activados se ha realizado mediante tratamientos térmicos de pirólisis y activación química. La activación química de los lodos con hidróxido sódico (NaOH) se ha llevado a cabo mediante impregnación del lodo; ésta consiste en mezclar el precursor con una disolución de hidróxido y agente aglomerante (materia húmica, resinas fenólicas o suelo arcilloso). Tras la impregnación, la muestra se dejó secar bajo lámparas de infrarrojo durante aproximadamente 12 horas. La proporción de los diferentes componentes varió de 5-100 g de hidróxido y de 0-20 g de aglomerante por cada 100 g de muestra. Después del secado, la muestra se sometió a pirólisis en un horno tubular Heraeus, modelo RO 10/100, provisto de programador de temperatura Jumo- Digimat, bajo atmósfera controlada de N<sub>2</sub> (99.998%) con un flujo de 5 mL/min, entre 300-700°C mediante una rampa de calentamiento de 10 °C/min; una vez alcanzado el máximo de temperatura, se mantuvo durante un periodo comprendido entre 30 minutos a 3 horas. Transcurrido dicho tiempo, la muestra se dejó enfriar en el horno bajo la misma atmósfera. Las muestras resultantes se lavaron con agua destilada hasta alcanzar la estabilidad del pH. La denominación de las muestras preparadas se indica en la Tabla II.1. Adicionalmente, se ha empleado un carbón activado comercial procedente de la casa Merck (muestra M). Los carbones, una vez tamizados y lavados con agua ultrapura, se secaron en estufa a 110 °C y se almacenaron en un desecador. El tamaño de partícula empleado estuvo comprendido entre 0.45 y 1 mm.

## 2.3. Aglomerantes utilizados

Dada la naturaleza de los materiales carbonizados y su dificultad para aglomerar por la sola aplicación de fuerzas externas, es necesaria la adición de un ligante que tenga alta capacidad enlazante a concentraciones bajas y que proporcione una cierta resistencia. Como aglomerantes o ligantes se eligieron ácido húmico de la casa Sigma Aldrich, suelo arcilloso y resinas fenólicas suministradas por Productos Químicos Ismael Quesada. El ácido húmico fue seleccionado por su elevado contenido en carbono y por su utilización en procesos de briqueteado; el suelo arcilloso se ha utilizado debido a su



capacidad aglomerante y su bajo costo; por último, las resinas fenólicas se han elegido porque ya hay antecedentes de resinas similares utilizadas en la aglomeración de diferentes tipos de partículas [42,43].

**Tabla II.1.** Denominación asignada a las muestras de carbón activado preparadas a partir de lodos biológicos de depuradora.

Condiciones experimentales					
Nombre muestra	T°C	Tipo de aglomerante	Agl. (g)	NaOH (g)	Tiempo pirólisis (h)
CL	700	-	-	-	3.0
C1'	300	-	-	5.0	0.5
C2'	300	-	-	100.0	0.5
C3'	700	-	-	5.0	0.5
C4'	700	-	-	100.0	0.5
C5'	300	-	-	5.0	3.0
C6'	300	-	-	100.0	3.0
C7'	700	-	-	5.0	3.0
C8'	700	-	-	100	3.0
C9'	500	-	-	52.5	1.8
C10'	500	-	-	52.5	1.8
C11'	500	-	-	52.5	1.8
C2	700	-	-	50.0	3.0
C3	700	Ac. Húmico	10.0	25.0	3.0
C4	700	Ac. Húmico	10.0	50.0	3.0
C5	700	Ac. Húmico	20.0	25.0	3.0
C6	700	Ac. Húmico	0.0	25.0	3.0
C8	550	Ac. Húmico	10.5	30.0	2.0
C9	700	Ac. Húmico	20.0	50.0	3.0
C10	400	Ac. Húmico	20.0	50.0	3.0
C11	400	Ac. Húmico	20.0	50.0	1.0
C12	700	Ac. Húmico	20.0	10.0	3.0
C13	700	Ac. Húmico	1.0	10.0	1.0
C15	700	Ac. Húmico	20.0	10.0	1.0
C16	700	Ac. Húmico	20.0	50.0	1.0
C19	700	Ac. Húmico	1.0	50.0	1.0
C20	400	Ac. Húmico	1.0	10.0	1.0
C21	400	Ac. Húmico	20.0	10.0	1.0
C22	700	Ac. Húmico	1.0	10.0	3.0
C23	550	Ac. Húmico	10.5	30.0	2.0
C24	550	Ac. Húmico	6.5	30.0	2.0
C25	700	Ac. Húmico	1.0	50.0	3.0
CR1	700	Resina 1	20.0	25.0	3.0
CR2	700	Resina 2	20.0	25.0	3.0
CAR	700	Arcilla	20.0	25.0	3.0
CH	700	Ac. Húmico	20.0	25.0	3.0

## 2.4. Caracterización textural y química de los carbones activados

Los carbones activados se caracterizaron desde el punto de vista textural y químico (adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ , porosimetría de mercurio, densidades aparente, análisis químico, grupos oxigenados superficiales y pH del punto de carga cero).

### 2.4.1. Adsorción de $N_2$ a 77 K y $CO_2$ a 273 K

Las isothermas de adsorción de gases ( $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 273 K) se determinaron en un aparato volumétrico AUTOSORB-1C de Quantachrome Instruments (Figura II.4). Este equipo permite alcanzar un vacío de  $10^{-7}$  mbar mediante la acción combinada de una bomba seca y una turbo molecular con trampa fría de  $N_2$  líquido. Para obtener las isothermas, se introdujeron 0.1 g de carbón, secado en estufa a 383 K, en un bulbo de vidrio y, una vez colocado en el aparato volumétrico, se desgasificaron a la misma temperatura durante 8 horas, con un vacío dinámico de  $10^{-6}$  mbar.



**Figura II.4.** Equipo Autosorb empleado para la obtención de las isothermas de adsorción.

A partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K se determinaron los diferentes parámetros texturales de los carbones activados como son: área superficial ( $S_{BET}$ ),

volumen de microporos ( $W_o$ ), energía característica de adsorción en microporos ( $E_o$ ) y anchura media de los mismos ( $L_o$ ). Estos tres últimos parámetros ( $W_o$ ,  $E_o$  y  $L_o$ ) se determinaron, también, a partir de las isothermas de adsorción de  $CO_2$  a 273 K.

#### 2.4.1.1. Aplicación del modelo BET

Para calcular el área superficial de los sólidos es fundamental conocer la cantidad de adsorbato que se requiere para formar una monocapa estadística sobre la superficie del adsorbente. El modelo más utilizado para ello es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, aplicando la ecuación comúnmente denominada BET [44,45]. Este modelo considera las fuerzas de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción y, por lo tanto, sólo es aplicable a fenómenos de adsorción de naturaleza física. En estos casos, las moléculas de adsorbato interaccionan con la superficie del adsorbente manteniendo el carácter de molécula.

Este modelo enfoca el proceso de adsorción desde un punto de vista cinético, en el que existe, en todo momento, un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Esta ecuación amplía el concepto, previamente desarrollado por Langmuir [46], sobre el mecanismo de adsorción en monocapa a través de un proceso de condensación- evaporación a las segundas y restantes capas adsorbidas, considerando que todos los centros activos son equivalentes; así, la superficie del sólido es energéticamente uniforme. Este modelo supone que la primera capa adsorbida se comporta como una serie de centros activos sobre los que se pueden formar las sucesivas capas, considerando que, a presiones cercanas a la saturación, cuando el número de capas adsorbidas es infinito, el vapor condensa como si de un líquido se tratara.

La ecuación de BET [44], obtenida por el desarrollo matemático de esta teoría, es la siguiente:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad \text{II. 1}$$

En esta ecuación,  $V_{\text{ads}}$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ ; la presión de saturación del adsorbato viene dada por  $P_0$ ; los valores de  $V_m$  (volumen de la monocapa) y  $C$  (constante estadística relacionada con el calor de adsorción) se obtienen a partir de la representación lineal de la ecuación, utilizando la ordenada en el origen y la pendiente. El parámetro  $C$  se relaciona con el tiempo de vida media del adsorbato en la superficie. De modo que, un alto valor de  $C$  indica que el tiempo de residencia del adsorbato es también elevado, lo que supone un alto potencial de interacción superficial.

Debido a que las hipótesis consideradas en el modelo de BET no se cumplen durante todo el proceso de adsorción, la validez de esta ecuación está restringida a un intervalo de presiones relativas comprendidas entre 0.05 y 0.35; puesto que, por debajo de 0.05, las heterogeneidades superficiales se hacen muy evidentes, mientras que, por encima de 0.35, se puede producir el fenómeno de condensación capilar, aspecto que no se considera en este modelo [47]. A pesar de ello, la ecuación BET se aplica a las isothermas de  $N_2$  a 77 K para obtener el volumen de la monocapa,  $V_m$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), en carbones microporosos y, conociendo el área ocupada por una molécula de  $N_2$  a dicha temperatura ( $0.162 \text{ nm}^2$ ) [45], se calcula el área superficial aparente del sólido aplicando la Ecuación II. :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22400} A_m N_A 10^{-18} \quad \text{II. 2}$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $A_m$  es el área ocupada por la molécula de  $N_2$ . El valor  $10^{-18}$  se usa para expresar el área superficial en  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  cuando  $A_m$  viene dado en  $\text{nm}^2$ .

#### 2.4.1.2. Aplicación del modelo de Dubinin-Radushkevich

A las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K y  $\text{CO}_2$  a 273 K se les aplicó, también, la ecuación de Dubinin-Radushkevich [20]. La teoría de Dubinin se desarrolla a partir de la teoría de potencial formulada por Polanyi [48], la cual considera que existe un campo de potencial en la superficie del sólido. Este modelo supone la formación de superficies

equipotenciales para los puntos situados a una misma distancia del sólido, de modo que, estas superficies delimitan volúmenes de adsorción que se irán llenando con el adsorbato a una presión  $P$  y a una temperatura  $T$ . El valor del potencial ( $\Phi_i$ ) irá aumentando a medida que las moléculas se vayan acercando a la superficie, por lo que, dicho potencial se define como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada.

Este modelo se caracteriza por el llenado de los microporos con moléculas de adsorbato en estado similar al líquido, lo cual lo hace diferente al modelo de BET, que consistía en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. La ecuación de Dubinin-Radushkevich es la siguiente:

$$W = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad \text{II. 3}$$

donde  $W$  es el volumen de gas adsorbido como líquido a una presión relativa de equilibrio  $P/P_0$ ,  $W_0$  es el volumen de microporos y  $A$  es el trabajo molar diferencial, definido por la Ecuación II.4. Los parámetros  $E_0$  y  $\beta$  son específicos del sistema adsorbato-adsorbente;  $E_0$  es la energía característica de adsorción y  $\beta$  es el cociente de afinidad, siendo de 0.33 para el  $N_2$  a 77 K [49] y 0.35 para el  $CO_2$  a 273 K [50]. Los volúmenes molares utilizados para  $N_2$  y  $CO_2$  a las temperaturas de trabajo fueron de  $34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y  $43.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , respectivamente [51].

$$A = RT \ln(P/P_0) \quad \text{II. 4}$$

Aplicando logaritmos a la Ecuación II.3, se obtiene una línea recta cuya ordenada en el origen corresponde al valor del volumen de microporos ( $W_0$ ) y de la pendiente se puede conocer la energía característica de adsorción, la cual está inversamente relacionada con la anchura media de los microporos ( $L_0$ ). Se han planteado diferentes ecuaciones empíricas que relacionan  $E_0$  con  $L_0$ ; así, Stoeckli [52] propuso la siguiente ecuación:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4 \text{ kJ/mol})} \quad \text{II. 5}$$

Esta ecuación se cumple para valores de  $E_o$  comprendidos entre 42 y 20 kJ/mol. Cuando se obtienen valores menores de  $E_o$ , la ecuación que se debe aplicar es la de Dubinin [53], (Ecuación II.6).

$$L_o \text{ (nm)} = \frac{24}{E_o \text{ (kJ/mol)}} \quad \text{II. 6}$$

#### 2.4.2. Porosimetría de mercurio

Esta técnica permite determinar la meso y macroporosidad de los carbones activados. Debido a que el mercurio no moja la superficie del sólido, hay que introducirlo a una presión superior a la atmosférica para que pueda penetrar en los poros del material. Así, determinando el volumen de mercurio introducido, se puede calcular el volumen y la distribución de poros, así como la densidad de partícula.

La distribución de porosidad se obtiene aplicando la ecuación de Washburn [54] (Ecuación II.7), donde se relaciona la presión externa aplicada ( $P$ ) con el radio de poro ( $r$ ); así, el radio de poro, suponiéndolo cilíndrico, que se llena con mercurio es inversamente proporcional a la presión ejercida.

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P} \quad \text{II. 7}$$

En esta ecuación,  $r$  representa el radio de poro,  $P$ , la presión total aplicada,  $\sigma$ , la tensión superficial del mercurio (480 mN/m) y  $\theta$ , el ángulo de contacto entre el mercurio y la muestra (140°).

Con esta técnica se ha determinado el área superficial de los poros de diámetro superior a 5.5 nm ( $S_{ext}$ ), el volumen de mesoporos ( $V_2$ ) con un diámetro comprendido entre 5.5 y 50 nm, y el volumen de macroporos ( $V_3$ ) con un diámetro superior a 50 nm. El porosímetro de mercurio utilizado es un equipo Quantachrome Autoscan 60 (Figura II.5), conectado con un sistema informático que procesa los datos mediante un software Quantachrome.



**Figura II.5.** Porosímetro de mercurio utilizado.

### 2.4.3. Fluorescencia de Rayos X

Los espectros de rayos X característicos se excitan cuando se irradia una muestra con un haz de radiación X de longitud de onda suficientemente corta. Las intensidades de los rayos X fluorescentes resultantes son casi 1000 veces más bajas que la de un haz de rayos X obtenido por excitación directa con electrones. El método de fluorescencia requiere de tubos de rayos X de alta intensidad, de unos detectores muy sensibles y de sistemas ópticos de rayos X adecuados.

Cuando se irradia con un haz de rayos X una muestra de composición desconocida, ésta emitirá las radiaciones características de los elementos que la componen. Mediante la identificación de la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, se puede conocer los elementos que componen la muestra, y determinando sus intensidades, se calculan sus respectivas concentraciones.

El equipo usado para llevar a cabo estos análisis es un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva, con generador de rayos X de 4 KW de potencia, PHILIPS Magix Pro (PW-2440).

#### **2.4.4. Difracción de Rayos X**

La difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina y la determinación del tamaño de cristal.

El equipo utilizado para obtener los diagramas de Rayos X fue un difractor automático con detector areal BRUKER SMART APEX y dispositivo para medidas a baja temperatura.

#### **2.4.5. Determinación del pH del punto de carga cero**

El pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de los carbones activados se ha determinado utilizando el método de la variación del pH [55,56]. Para ello, se colocaron 50 mL de una disolución 0.01 M de NaCl en diferentes matraces a una temperatura de 298 K. Estas disoluciones se ajustaron a valores de pH comprendidos entre 2 y 12 por adición de HCl ó NaOH 0.1 M. A continuación, se burbujeó nitrógeno a través de la disolución con objeto de estabilizar el pH ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ) y eliminar el  $\text{CO}_2$  de la disolución. Posteriormente, se añadieron 0.15 g de carbón activado a las disoluciones y, después de 10 h, se determinó el pH ( $\text{pH}_{\text{final}}$ ). Representando  $\text{pH}_{\text{final}}$  frente al  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  se obtuvo el



$\text{pH}_{\text{PZC}}$  tomando el valor de la intersección entre la curva representada y la línea  $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ .

#### 2.4.6. Caracterización de grupos ácidos y básicos superficiales

La determinación de los grupos funcionales ácidos y básicos de la superficie del carbón activado se ha realizado mediante el método propuesto por Boehm [57]. Los diferentes carbones se pusieron en contacto con disoluciones de distinta fortaleza ácida (HCl 0.1-0.02 N) y básica ( $\text{NaHCO}_3$  0.02 N,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.02 N y NaOH 0.1-0.02 N). Las muestras se agitaron durante 48 horas en un baño termostatzado a 298 K. La determinación de grupos ácidos y básicos se realizó mediante valoración por retroceso de la disolución.

Según el método de Boehm [57], el  $\text{NaHCO}_3$  neutraliza los ácidos carboxílicos, el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos, y el NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos. La determinación de la concentración de cada grupo superficial se obtiene por diferencia entre los resultados de las neutralizaciones realizadas. La concentración de grupos carbonilos se determina restando las neutralizaciones de NaOH (0.1 N) - NaOH (0.02 N). La concentración de los grupos ácidos y básicos totales se calcula a partir de la valoración con NaOH (0.1 N) y HCl (0.1 N), respectivamente.

#### 2.4.7. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran número de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en la utilización de un haz de electrones extremadamente fino que, bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras, se desplaza sobre una superficie incidente, emitiéndose electrones secundarios, rayos X o fotones que son captados por un detector y convertidos en imágenes. Generalmente, estos microscopios utilizan cañones termoiónicos

convencionales que operan entre 5 y 50kV, energía que corresponde a electrones con una longitud de onda comprendida entre 0.17 y 0.07 Å. Estos microscopios permiten operar con un gran margen de aumentos (15x a 100.000x a 7 mm de distancia de la muestra). Algunos de los carbones preparados han sido analizados mediante esta técnica. El equipo utilizado ha sido un microscopio DMS-950 (Zeiss, Germany), equipado con un detector EDX (Figura II.6).



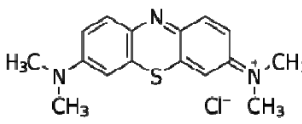
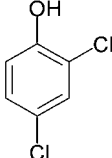
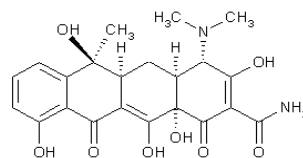
**Figura II.6.** Microscopio electrónico de barrido utilizado.

## **2.5. Adsorción de contaminantes de las aguas sobre los carbones activados procedente de lodos**

Para evaluar la aplicabilidad de estos materiales en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, se han seleccionado cuatro compuestos responsables de la contaminación de algunos efluentes industriales y aguas destinadas a consumo humano como son: i) azul de metileno (colorante), ii) tetraciclina (antibiótico), iii) 2-4 diclorofenol (pesticida) y iv) Cd (metal pesado) (Tabla II.2). Para ello, se pusieron en contacto, en diferentes matraces, disoluciones acuosas del contaminante objeto de estudio con una dosis constante de carbón activado. Los matraces se mantuvieron en un baño termostático a 25 °C, en agitación, durante 8 días (tiempo necesario para alcanzar el equilibrio) y, entonces, se determinó la concentración de cada contaminante estudiado. De este modo se determinaron las cinéticas de adsorción de cada uno de los

contaminantes sobre los diferentes carbones activados y, a partir de ellas, se calculó las correspondientes capacidades de adsorción. Con objeto de comparar la eficacia de estos materiales con la de un carbón comercial, se ha obtenido, también, las cinéticas de adsorción de estos contaminantes sobre un carbón procedente de la casa Merck.

**Tabla II.2.** Características de los contaminantes estudiados.

Nombre común	Azul de metileno	2,4 diclorofenol	Tetraciclina	Cadmio (II)
Fórmula química desarrollada				Cd
Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)- Cloruro d fenazationio Cloruro de tetrametiltionina	2,4- diclorofenol (2,4-DCP)	(2Z,4S,4aS,5aS,12aS)-2-(amino- hydroxymethylidene)- 4-dimethylamino- 6,10,11,12a-tetrahydroxy-6-methyl-4,4a,5,5a- tetrahydrotetracene- 1,3,12-trione	Cadmio
Fórmula química	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Cd
Masa molecular	319.85 g/mol	163.0 g/mol	444.4 g/mol	112.41g/at
Número CAS	61-73-4	120-83-2	60-54-8	7440-43-9
pKa	3.8	8.05	3.32; 7.78; 9.58	
Solubilidad x10 <sup>5</sup> (mol/L)	125	2.7	4.9	
Área (A <sup>2</sup> )	43.9	20.2	396.9	
Volumen (A <sup>3</sup> )	241	111	441	

La determinación de la concentración de tetraciclina, azul de metileno y 2-4 diclorofenol en agua se ha realizado usando un espectrofotómetro Genesys 5. Tras efectuar un barrido de longitudes de onda con distintas concentraciones de los compuestos mencionados, se han obtenido los respectivos espectros de absorción, encontrando máximos a  $\lambda=350$  nm para la tetraciclina,  $\lambda=220$  nm para 2-4 diclorofenol y  $\lambda=664$  nm para la determinación de azul de metileno. Una vez conocidas estas longitudes de onda, se prepararon disoluciones de con concentración crecientes de estos compuestos para obtener las rectas de calibrado con las que poder determinar la concentración de cada uno de los compuestos mencionados. La determinación de

cadmio se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica, usando un espectrómetro PERKIN ELMER modelo.5100.

## **2.6. Análisis multivariado del proceso de obtención de los carbones activados a partir de lodos**

La metodología de análisis multivariado es una herramienta de optimización matemática basada en el empleo de planeamientos factoriales, introducida por Box en 1950 [58]. Desde entonces ha sido utilizada con buenos resultados en la modelización de diversos procesos industriales.

La metodología de las superficies de respuesta está constituida por dos etapas distintas como son el modelamiento y la búsqueda de puntos de inflexión. Estas etapas son repetidas tantas veces como sean necesarias, con el objetivo de obtener una región óptima (máxima o mínima) de la superficie investigada. Los puntos de inflexión de las curvas obtenidas se dan siempre a lo largo de un camino de máxima inclinación de un determinado modelo, que es una trayectoria en la cual la respuesta varía de forma más pronunciada [59]. La metodología de análisis multivariado provee los medios para construir modelos estadísticamente significativos de un fenómeno, realizando un conjunto mínimo de experimentos seleccionados. La estrategia experimental está basada en la variación simultánea de todas las variables en una superficie de respuesta.

El diseño de optimización de experimentos es especialmente utilizado en el caso de que los efectos de una variable dependan de otra variable y viceversa (efecto interactivo), donde los modelos matemáticos son normalmente empíricos (por ejemplo polinomiales). El modelo permite dibujar los puntos de contorno (líneas o curvas), y, una vez hechos los ensayos, predecir los valores de las respuestas en cualquier punto de la región de interés.

Las ecuaciones obtenidas de los modelos de superficie de respuesta son expresadas mediante una función ( $y$ ) que representa la respuesta estudiada. Las ecuaciones

obtenidas pueden ser polinomios lineales o de orden superior; éstas se representan de un modo general de la siguiente forma:

### Polinomio lineal

$$Y = B_0 + \sum_{i,j=1}^n K_{ij} X_j \quad \text{II.8}$$

### Polinomio de orden superior

$$Y = B_0 + \sum_{i,j=1}^n K_i X_j + \sum_{i=1}^n K_{ii} X_i^2 + \sum_{i,j=1}^n K_{ij} X_i X_j \quad \text{II.9}$$

Donde:

$B_0$ : Valor medio de las respuestas experimentales

$K_i$ : Efecto principal de la variable codificada  $X_i$

$K_{ii}$ : Efecto cuadrático de la variable codificada  $X_i$

$K_{ij}$ : Efecto de interacción de primer orden entre las variables codificadas  $X_i$  y  $X_j$

Puesto que las variables son, usualmente, expresadas en diferentes unidades y/o tienen diferentes límites de variación, sólo pueden ser comparados sus valores codificados [60]. El número mínimo de experimentos a realizar, para ver los efectos principales de cada variable, se determina elevando el número de niveles utilizados a números de factores seleccionados. Por ejemplo, si se trabaja con dos niveles (uno mínimo y otro máximo) y tres factores: temperatura, cantidad de hidróxido usada y tiempo, el valor mínimo de ensayos será igual a ocho ( $2^3$ ). Este número de experimentos puede variar si se eligen, además, niveles intermedios con el propósito de obtener una mayor cercanía a los efectos de cada variable de la función. Así, para fines de modelado experimental, búsqueda de valores óptimos y de superficies de respuesta de la función se tienen que utilizar matrices más complejas, como es el caso de las matrices en esfera (para 3 factores) o en ortogonal (para 4 factores), en donde se realizan 11 y 19 experimentos, respectivamente, incluyendo tres replicas en el punto central para cálculos de error y validez estadística del modelo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Características químicas del lodo de partida

En la Tabla II.3 se presenta el análisis químico del lodo de partida seleccionado. Éste presenta un elevado contenido en materia orgánica (64.0%) y nitrógeno total (7.8%), así como en metales, fundamentalmente, zinc, cobre, plomo y níquel.

**Tabla II.3.** Análisis químico del lodo deshidratado.

<b>Componente</b>	<b>% en peso</b>
Materia seca	27.0
Materia orgánica	64.0
pH	7.7
Nitrógeno total	7.8
Fósforo	3.8
Calcio	0.3
<b>Componente</b>	<b>µg/g</b>
Cadmio	1.0
Cromo	2.7
Cobre	270.0
Plomo	75.0
Zinc	544.0
Níquel	16.5
Mercurio	1.0

#### 3.2. Optimización del proceso de activación de los lodos

##### 3.2.1. Optimización del proceso de activación de los lodos sin aglomerante (tipo lineal)

Se ha optimizado el proceso de activación de los lodos siguiendo la metodología del análisis multivariado. Para ello, se debe elegir una metodología matemática y estadística que permita planificar la secuencia de experimentos de una forma óptima, de modo que se minimice tanto el coste de la experimentación, como la influencia del error

experimental sobre la información buscada. Dicha planificación y análisis es el principal objetivo del Diseño Estadístico de Experimentos. En este trabajo se utilizó el programa estadístico MODDE 7.0 para el diseño y optimización experimental de la preparación de los carbones activados a partir de los lodos de depuradora.

Los experimentos de obtención de los carbones activados se han llevado a cabo variando las condiciones experimentales con objeto de conocer la temperatura óptima de pirólisis, la dosis óptima de NaOH y el tiempo de pirólisis necesario para obtener un carbón activado con la mayor capacidad de adsorción de tetraciclina. Para visualizar este efecto, se estudio la superficie de respuesta mediante un modelo lineal de barrido, que incluye 11 experimentos, donde se varió tres factores: A) cantidad de NaOH (de 5 a 100 g), B) la temperatura de pirólisis (de 300 a 700 °C) y C) el tiempo de pirólisis (de 30 minutos a 3 horas). La respuesta seleccionada ha sido la capacidad del carbón ( $q_e$ ) para adsorber tetraciclina, una de las tetraciclinas estudiada a lo largo de la Tesis.

En el método aplicado al factor A (cantidad de NaOH adicionado) consiste en realizar un experimento a unos valores determinados de B (temperatura) y C (tiempo), pero a dos valores distintos de A. La variación en la respuesta indica el efecto de A sobre la respuesta. El procedimiento se repite para los otros dos factores.

En la Figura II.7 se muestra el esquema del planeamiento lineal, el cual se representa mediante un cubo tridimensional en un sistema de coordenadas X,Y,Z, donde los puntos rojos son los experimentos con valores extremos en las condiciones experimentales y el amarillo son los experimentos con valor central en las condiciones experimentales; este tipo de planeamiento incluye 11 experimentos de preparación de carbón activado para las tres variables A, B y C.

La matriz completa para este diseño experimental se muestra en la Tabla II.4. Los valores codificados (+1 y -1) representan los niveles altos y bajos elegidos para las variables estudiadas; el (0) representa el valor central.

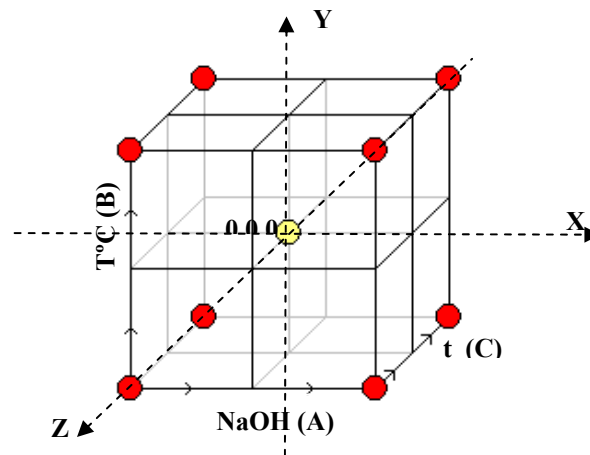


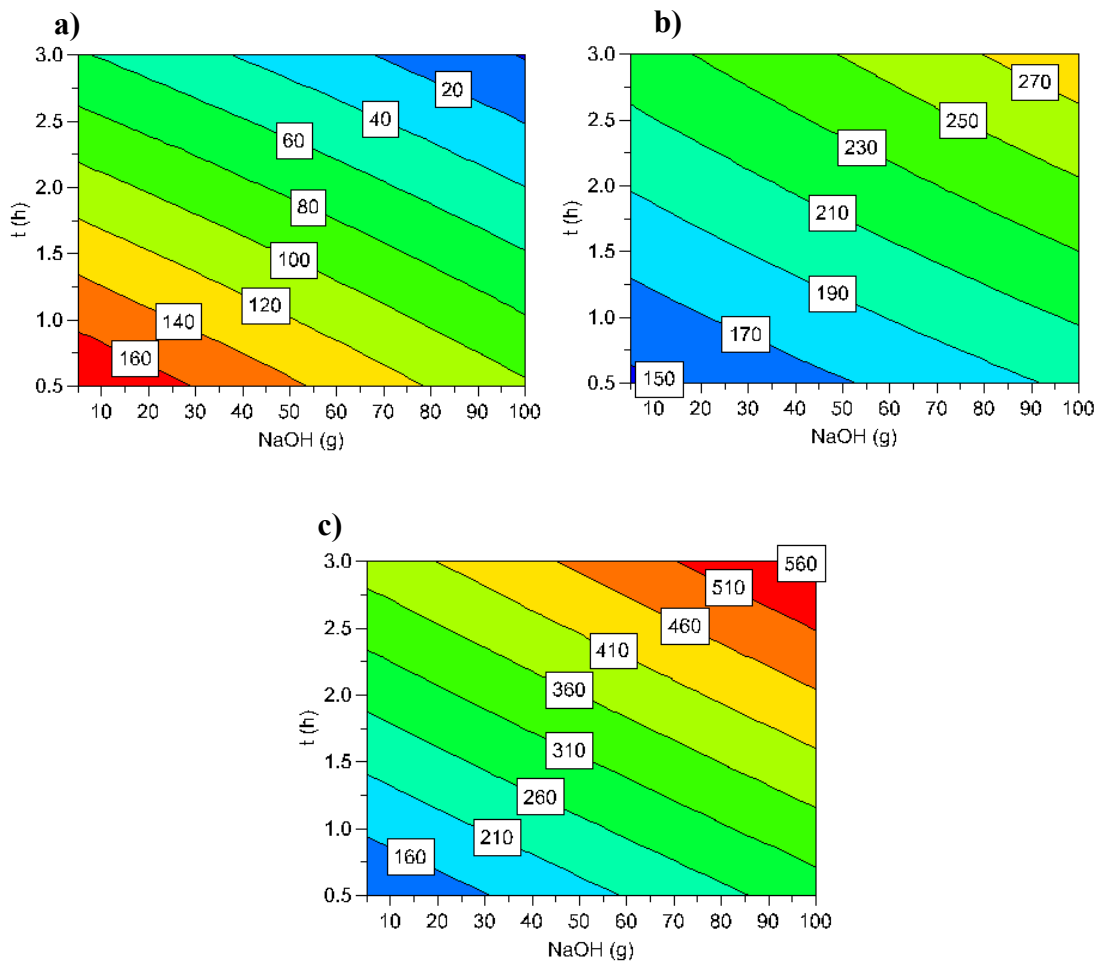
Figura II.7. Esquema del planeamiento tipo lineal.

Tabla II.4. Experimentos realizados en el planeamiento en lineal.

Nombre muestra	Orden EXP	Valores codificados			Valores decodificados			Respuesta
		NaOH (g) A	T°C B	Tiempo pirólisis (h) C	NaOH (g) A	T°C B	Tiempo pirólisis (h) C	$q_e$ (mg/g)
C1'	1	-1	-1	-1	5.0	300	0.5	-
C2'	4	1	-1	-1	100.0	300	0.5	-
C3'	10	-1	1	-1	5.0	700	0.5	100
C4'	8	1	1	-1	100.0	700	0.5	300
C5'	11	-1	-1	1	5.0	300	3.0	-
C6'	6	1	-1	1	100.0	300	3.0	10
C7'	7	-1	1	1	5.0	700	3.0	400
C8'	3	1	1	1	100.0	700	3.0	560
C9'	2	0	0	0	52.5	500	1.8	200
C10'	9	0	0	0	52.5	500	1.8	210
C11'	5	0	0	0	52.5	500	1.8	205

La Figura II.8 muestra la superficie de respuesta obtenida del planeamiento lineal para la preparación de los carbones activados. Así, a modo de ejemplo, se han representado las variables manteniendo constante la temperatura de pirólisis.





**Figura II.8.** Superficie de respuesta para el sistema lineal para diferentes temperaturas de pirólisis. a) 300°C; b) 500°C.c) 700°C.

Los resultados obtenidos muestran que el valor óptimo (en rojo) para la capacidad de adsorción del carbón activado se encuentra a 700 °C y 3 horas de pirólisis, alcanzando una capacidad de adsorción de tetraciclina de 560 mg/g. Sin embargo, como muestra la Figura II.8 a, las muestras pirolizadas a una temperatura de 300°C presentan una baja capacidad de adsorción. Es interesante destacar que cuando la pirólisis se lleva a cabo a 300°C, la capacidad de adsorción disminuye al aumentar el tiempo de pirólisis o la concentración de NaOH; sin embargo, este comportamiento es el inverso cuando la temperatura de pirólisis son 500°C o 700°C.

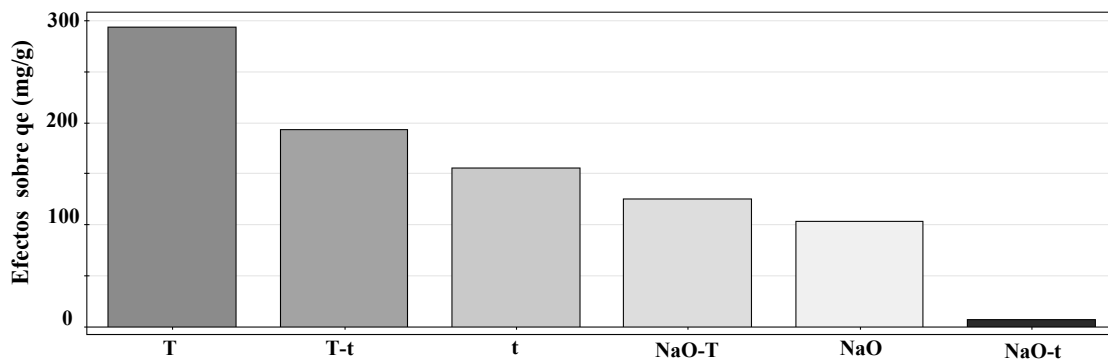
El análisis multivariado considera los efectos sinérgicos de cada variable, lo que se comprobó con la capacidad de adsorción obtenida para los valores óptimos de este

modelo. La Tabla II.5 muestra las interacciones de las variables estudiadas y la abreviación de cada una de ellas.

**Tabla II.5.** Interacción de las variables estudiadas.

Nombre Variable	Abreviación	Nombre Variable	Abreviación
NaOH	NaO	NaOH*Tiempo	NaO*t
Aglomerante	aglo	Aglomerante*Temperatura	aglo*T°
Temperatura	T°	Aglomerante*Tiempo	aglo*t
Tiempo	t	Temperatura*Tiempo	T°*t
NaOH*aglomerante	NaO*aglo	NaOH*Temperatura	NaO*T°
NaOH*Temperatura	NaO*T°		

La Figura II.9 muestra la influencia de las variables experimentales, en la capacidad de adsorción de carbones activados preparados a partir de lodos de depuradora considerando un planeamiento lineal. En esta Figura se observa que la variable que tiene mayor influencia es la temperatura, seguida por el efecto sinérgico temperatura-tiempo de pirólisis, tiempo y el efecto sinérgico entre las variables NaOH y temperatura, tiempo y el efecto sinérgico entre las variables NaOH y temperatura,



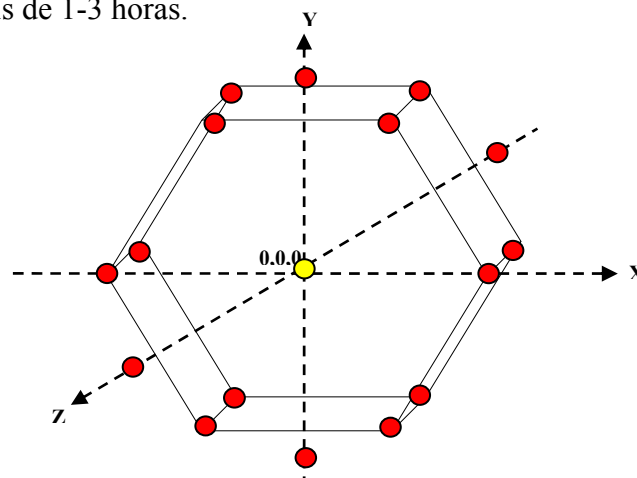
**Figura II.9.** Efecto de las variables en la preparación de carbones activados, planeamiento lineal.

### 3.2.2. Optimización del proceso de activación de los lodos con aglomerante (tipo ortogonal)

La naturaleza de los carbones preparados por activación química de los lodos hace necesaria la adición de aglomerante para facilitar la unión interparticular y, así, preparar carbones con propiedades mecánicas adecuadas para su aplicación en el tratamiento de aguas. Como se comentó anteriormente, que los agentes aglomerantes elegidos han sido ácido húmico, resinas y suelo arcilloso.

Debido a que el aglomerante es fundamental en la preparación de carbones activados a partir de lodos de depuradora, se estudió el efecto de éste en la capacidad de adsorción de los mismos. Para visualizar este efecto, se estudió la superficie de respuesta mediante un planeamiento tipo ortogonal, el que es una forma de examinar, simultáneamente, la influencia de muchos factores a bajo costo. El análisis del diseño ortogonal es usado para obtener los parámetros idóneos para el diseño óptimo del proceso, con el mínimo número de experimentos (pruebas) [61].

La ventaja de los modelos ortogonales es que pueden ser aplicados al diseño experimental involucrando un gran número de factores. El esquema para esta matriz se muestra en la Figura II.10. Éste se representa en un plano de coordenadas X, Y, Z, e incluye 19 experimentos, en los cuales se varió la cantidad de NaOH de 10-50g, el aglomerante de 1-20 g (ácido húmico), la temperatura de pirólisis de 400-700 °C y el tiempo de pirólisis de 1-3 horas.



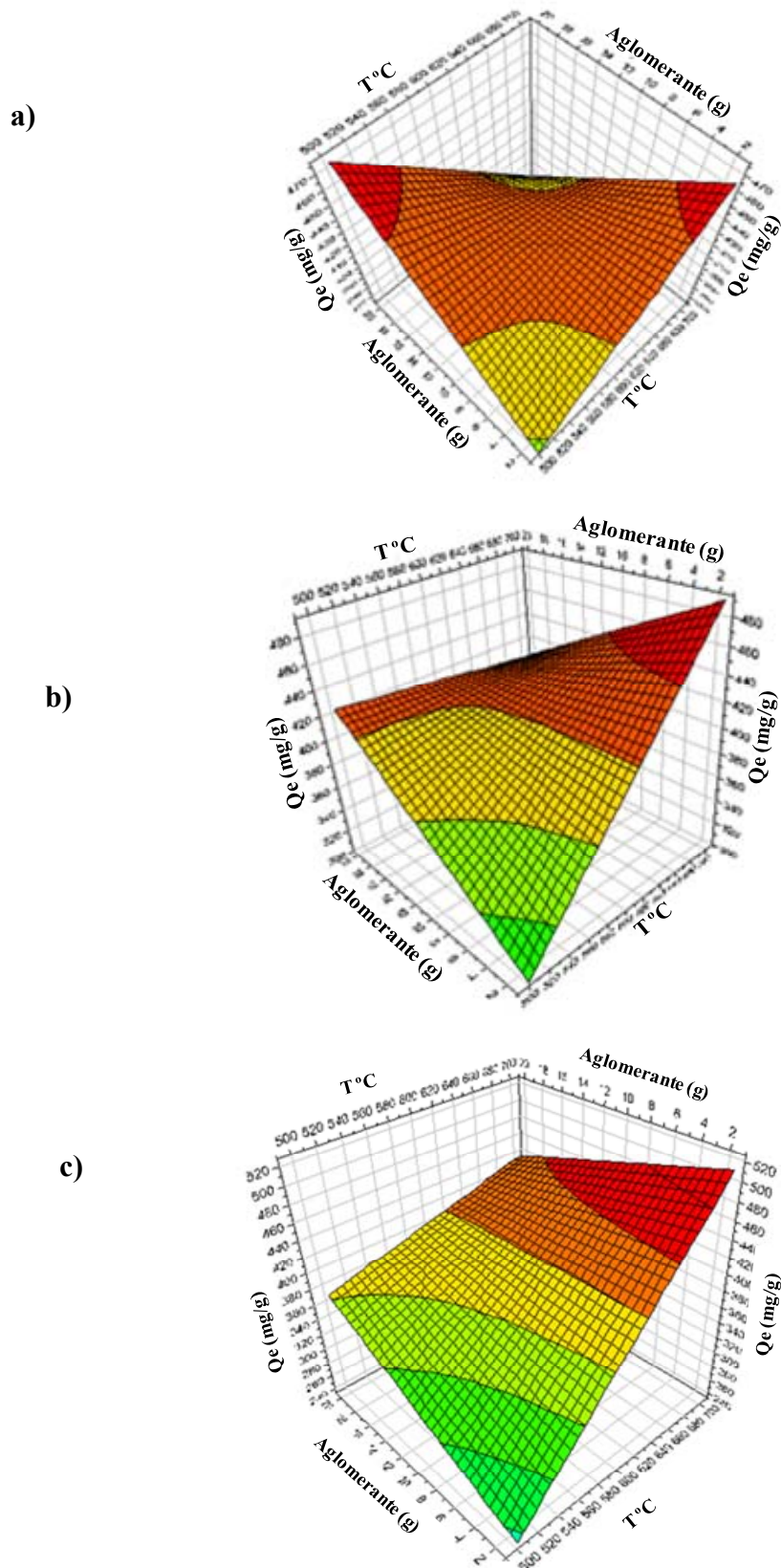
**Figura II.10.** Esquema del planeamiento ortogonal.

La matriz completa para este diseño experimental se muestra en la Tabla II.6. Las muestras preparadas con ácido húmico como aglomerante incluyen de la C3 a C25, aunque dicha numeración difiere del orden del experimento; dicho orden es aleatorio para que el modelo estadístico tenga mayor fiabilidad.

**Tabla II.6.** Experimentos realizados en el diseño ortogonal.

Nombre muestra	Orden Exp	Temperatura °C	Agglomerante (g)	NaOH (g)	Tiempo (h)	Respuesta $q_e$ (mg/g)
C3	1	700	10.0	25	3	418.3
C4	3	700	10.0	50	3	466.6
C5	5	700	20.0	25	3	406.8
C6	17	700	0.00	25	3	407.5
C8	13	550	10.5	30	2	352.4
C9	2	700	20.0	50	3	415.9
C10	18	400	20.0	50	3	-
C11	11	400	20.0	50	1	-
C12	4	700	20.0	10	3	242.9
C13	16	700	1.0	10	1	278.4
C15	6	700	20.0	10	1	219.7
C16	7	700	20.0	50	1	380.5
C19	8	700	1.0	50	1	460.2
C20	14	400	1.0	10	1	-
C21	15	400	20.0	10	1	-
C22	9	700	1.0	10	3	278.8
C23	10	550	10.5	30	2	349.0
C24	19	550	6.5	30	2	360.0
C25	12	700	1.0	50	3	512.9

Una vez realizados los experimentos en el orden indicado por el programa estadístico mencionado anteriormente, se procedió a verificar el modelo. Los datos de las muestras C10, C11, C20 y C21 se han excluido del modelo por presentar una baja o nula capacidad de adsorción. Las Figura II.11, a, b y c muestra la superficie de respuesta obtenida del diseño ortogonal para la preparación de carbones activados, manteniendo constante la cantidad de NaOH (25 g), a 1, 2 y 3 horas de pirólisis, respectivamente.



**Figura II.11.** Superficie de respuesta para el diseño ortogonal, manteniendo constante la cantidad de NaOH (25 g). (a), 1h de pirólisis; (b), 2 h de pirólisis; (c), 3 h de pirólisis.

En la Figura II.11.a se observan dos valores óptimos (en rojo) para la capacidad de adsorción de los carbones activados, éstos se encuentran a 500 °C y 20 g de aglomerante, o bien a 700 °C y 2 g de aglomerante, alcanzando estos carbones activados una capacidad de adsorción de tetraciclinas de 470 mg/g.

Los resultados presentados en la Figura II.11.b muestran que la capacidad de adsorción de los carbones aumenta a medida que aumenta la temperatura de pirólisis y disminuye la cantidad de aglomerante, alcanzando valores cercanos a 500 mg/g. Este hecho podría ser debido a que, al no contener aglomerante el carbón, hay mayor superficie externa disponible para el adsorbato. Este aspecto se discutirá en el apartado 3.4 del presente Capítulo.

Los resultados presentados en la Figura II.11.c muestran que la superficie óptima aumenta a mayor temperatura de pirólisis, incluso, el modelo predice que aumentando el aglomerante se sigue manteniendo una buena adsorción, de este modo se puede concluir indicando que las muestras preparadas a elevadas temperaturas y a 3 horas de pirólisis presentan buenas propiedades adsorbentes, alcanzando valores superiores a 400 mg/g, incluso cuando la cantidad de aglomerante es elevada.

Es interesante destacar que los parámetros experimentales que influyen en la preparación de los carbones activados a partir de lodos de depuradora y su capacidad de adsorción de tetraciclina están relacionados mediante una ecuación óptima del planeamiento ortogonal (Ecuación II.10). Esta ecuación muestra que la variable que tiene mayor importancia en este proceso es la temperatura de pirólisis, seguida de la cantidad de NaOH; obteniéndose un aumento de la capacidad de adsorción cuando la cantidad de aglomerante baja y aumenta la temperatura; sin embargo, esta disminución de la capacidad de adsorción no es significativa en comparación con la mejora de la granulometría que adquiere el carbón con el aumento en cantidad de aglomerante utilizado en su preparación.

$$Y = 82.71X_1 \pm 2.23 + 43.33X_2 \pm 1.51 - 11.87X_3 \pm 1.06 + 11.17X_4 \pm 0.98 - 19.42X_2X_3 \pm 0.47 + 8.12X_3X_4 \pm 0.39 - 5.42X_3X_1 \pm 0.35 + 12.01X_2X_4 \pm 0.25 - 11.83X_2X_1 \pm 0.18 - 0.784X_1X_4 \pm 0.10 \quad \text{II.10}$$

Donde:

$Y$  = Capacidad de adsorción,  $X_m$  (mg/g)

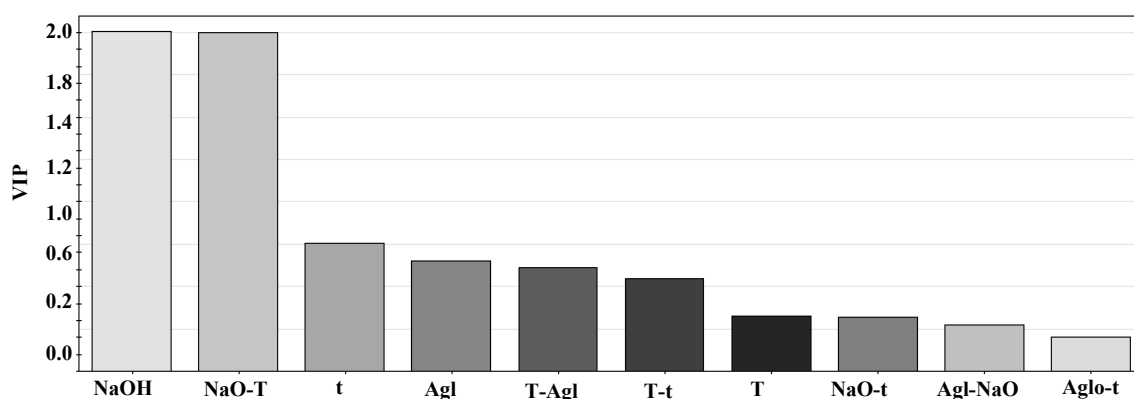
$X_1$  = Temperatura de pirólisis ( $^{\circ}\text{C}$ )

$X_2$  = Cantidad de NaOH (g)

$X_3$  = Cantidad de aglomerante (g)

$X_4$  = Tiempo de pirólisis (h)

La Figura II.12 muestra la influencia de las variables experimentales consideradas en la capacidad de los carbones activados obtenidos para adsorber tetraciclina según el sistema ortogonal propuesto. Esta figura resume la importancia de los términos del modelo, clasificados según el orden de importancia; éstos han sido normalizados de modo que el valor VIP (variables importantes de las gráficas de superficie) de 1.00 corresponde a la importancia media. Así, los valores superiores a 1.00 indican términos importantes. Los resultados obtenidos muestran que las variables más importantes, con la misma magnitud de VIP, son la cantidad de hidróxido de sodio y efecto sinérgico entre las variables temperatura y cantidad de NaOH.



**Figura II.12.** Importancia de las variables experimentales en la preparación de carbones activados con relación a su capacidad para adsorber tetraciclina.

Cuando se ha aplicado este modelo a los datos experimentales manteniendo constante la cantidad de aglomerante, se ha comprobado que las condiciones experimentales óptimas son  $700^{\circ}\text{C}$ , 3 h y 25 g de NaOH. Por ello, se han preparado una serie de muestras usando estas condiciones experimentales y tres tipos de aglomerantes, como son: ácido húmico (muestras CH), suelo arcilloso (muestra CAR) y resinas fenólicas (muestras

CR1 y CR2). Las condiciones experimentales de estas muestras se recogen en la Tabla II.1. Estas muestras serán estudiadas posteriormente en el apartado dedicado a la adsorción de contaminantes.

### 3.3. Caracterización de los carbones activados obtenidos a partir de los lodos

#### 3.3.1. Caracterización textural de los carbones usando como agente aglomerante ácido húmico

En la Tabla II.7 se recogen los valores de área superficial ( $SN_2$ ) y anchura media de los microporos ( $L_0$ ), determinados mediante adsorción de  $N_2$  a 77K, para los carbones preparados a partir de lodos de depuradora usando ácido húmico como aglomerante. Estas muestras son las que presentan mayor capacidad de adsorción de tetraciclina en función de las diferentes variables experimentales consideradas en los modelos descritos en los apartados anteriores.

**Tabla II.7.** Área superficial y anchura media de los microporos de los carbones activados preparados usando ácido húmico como aglomerante.

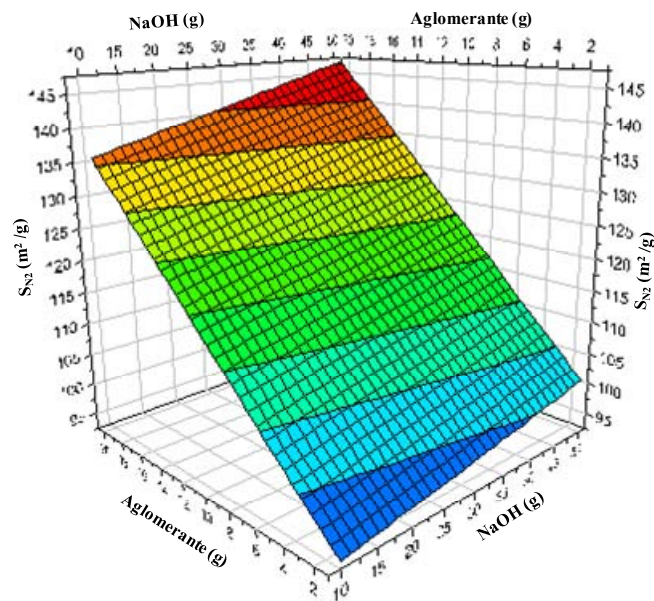
Tiempo de pirólisis	Nombre muestra	Temperatura °C	Tiempo de Activación (h)	Agglomerante (g)	NaOH (g)	$SN_2$ ( $m^2/g$ )	$Lo N_2$ (nm)
3h	C25	700	3	1.0	50	105	1.76
	C3	700	3	10.0	25	175	2.25
	C22	700	3	1.0	10	94	1.74
	C9	700	3	20.0	50	124	1.90
	C5	700	3	20.0	25	164	1.13
	C12	700	3	20.0	10	104	1.28
2h	C8	550	2	10.5	30	59	2.29
	C23	550	2	10.5	30	61	2.20
	C24	550	2	6.5	30	97	2.15
1h	C16	700	1	20.0	50	87	1.75
	C15	700	1	20.0	10	85	1.83
	C19	700	1	1.0	50	87	1.79
	C13	700	1	1.0	10	103	1.28



En los resultados presentados en la Tabla II.7 se observan diferentes comportamientos generales que concuerdan con la información existente en bibliografía [8,36,38] acerca de la preparación de carbones activados a partir de diferentes materias primas mediante activación química:

- i) El área superficial de estos carbones es muy baja, con valores comprendidos entre 164 y 59 m<sup>2</sup>/g. Estos resultados indican la baja eficacia del proceso de activación del lodo mediante activación química, si la comparamos con los valores obtenidos en el proceso de activación de otros materiales carbonosos, donde se alcanzan valores cercanos a 1000 m<sup>2</sup>/g [8] ó 380 m<sup>2</sup>/g [62].
- ii) Independientemente de la muestra considerada, a medida que aumenta la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de activación, o bien el tiempo de tratamiento, se produce un incremento en el valor del área superficial.
- iii) Es interesante destacar que, independiente de la cantidad de aglomerante que se agregue, en todos los casos el valor del área superficial es mayor para las muestras que han sido preparadas adicionando 25 g de hidróxido sódico, con una relación peso lodo/peso NaOH = 100/25.

A partir de los resultados presentados en la Tabla II.7, se puede obtener los valores óptimos de agente activante y agente aglomerante para llevar a cabo la preparación de carbones activados a partir de lodos considerando como respuesta el valor del área superficial. En la Figura II.13 se presentan, a título de ejemplo, los resultados obtenidos al aplicar el modelo estadístico de optimización a una temperatura de pirólisis de 700 °C y 3 h de residencia. Así, es interesante destacar que, al aplicar la optimización en la preparación de carbones activados, se observa que el área superficial de los materiales aumenta con la cantidad de NaOH y, fundamentalmente, con aglomerante, siendo las condiciones óptimas experimentales: 700°C, 3 h de pirólisis, y desde 30 g de NaOH y 20 g de aglomerante.



**Figura II.13.** Superficie obtenida aplicando el modelo estadístico en la optimización de la preparación de carbones activados, a una temperatura de pirólisis de 700 °C y un tiempo de residencia de 3 h.

Como se observa en la Figura II.13, la cantidad de hidróxido no tiene gran influencia en el valor de área superficial del carbón, sin embargo, la cantidad de aglomerante es el factor más influyente en dicho parámetro.

En la Tabla II.8 se exponen los valores del resto de los parámetros texturales de estos carbones obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ . Se puede observar que la anchura media de los microporos determinada con  $CO_2$  es menor que la determinada con  $N_2$ , así, mientras que el valor determinado con  $CO_2$  en todas las muestras, excepto en C3, es próximo a 0.5 nm, el determinado con  $N_2$  en todas las muestras supera 1.13 nm, llegando a alcanzar un valor de 2.29 nm en el caso de la muestra C8. En la mayoría de las muestras, el valor del área superficial determinado con  $CO_2$  es mayor que el obtenido con  $N_2$ , lo que indica que estos carbones presentan una microporosidad muy estrecha que, en las condiciones experimentales del proceso de adsorción, no es totalmente accesible a las moléculas de  $N_2$  [63,64].

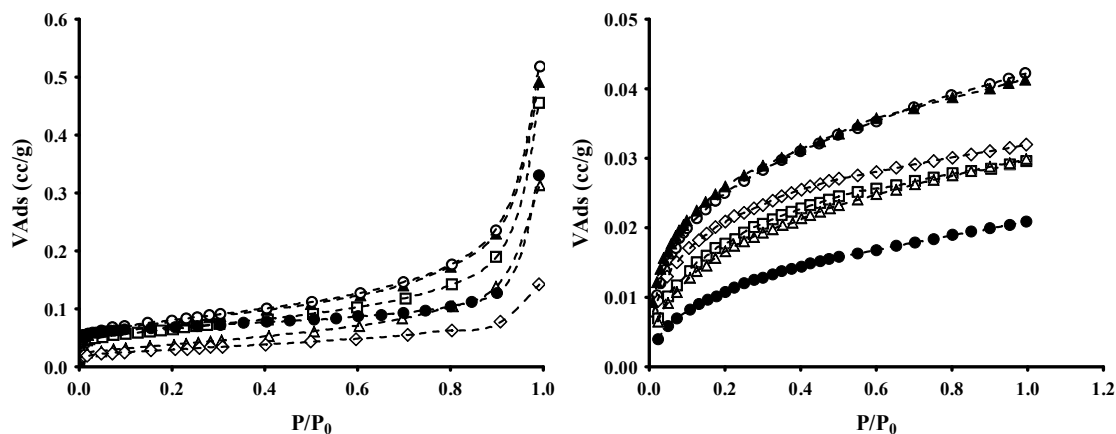
**Tabla II.8.** Características texturales de los carbones activados preparados a partir de lodos de depuradora usando como aglomerante ácido húmico.

<b>Carbón activado</b>	<b>W<sub>o</sub> (N<sub>2</sub>) (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>W<sub>o</sub> (CO<sub>2</sub>) (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>L<sub>o</sub> (N<sub>2</sub>) (nm)</b>	<b>L<sub>o</sub> (CO<sub>2</sub>) (nm)</b>	<b>E<sub>o</sub> (N<sub>2</sub>) (kJ/mol)</b>	<b>E<sub>o</sub> (CO<sub>2</sub>) (kJ/mol)</b>	<b>W<sub>o</sub>(N<sub>2</sub>)/ W<sub>o</sub>(CO<sub>2</sub>)</b>
<b>C2</b>	0.06	0.05	1.97	0.50	12.18	33.21	1.40
<b>C3</b>	0.06	0.02	2.25	1.25	10.66	20.06	3.00
<b>C5</b>	0.06	0.05	1.13	0.47	21.22	34.30	1.42
<b>C8</b>	0.03	0.04	2.29	0.50	10.46	32.96	0.74
<b>C9</b>	0.05	0.06	1.90	0.48	12.60	34.14	0.89
<b>C12</b>	0.04	0.06	1.28	0.50	18.73	33.00	0.77
<b>C13</b>	0.04	0.05	1.24	0.49	19.40	33.38	0.84
<b>C15</b>	0.04	0.06	1.83	0.52	13.10	32.36	0.63
<b>C16</b>	0.04	0.04	1.75	0.48	13.68	34.05	0.88
<b>C19</b>	0.04	0.03	1.79	0.49	13.41	33.58	1.27
<b>C22</b>	0.04	0.05	1.74	0.49	13.81	33.42	0.84
<b>C23</b>	0.03	0.04	2.20	0.48	10.90	34.05	0.94
<b>C24</b>	0.04	0.04	2.15	0.49	11.15	33.49	0.95
<b>C25</b>	0.05	0.03	1.76	0.52	13.67	32.28	1.42

### 3.3.2. Influencia del agente aglomerante en las propiedades del carbón

Una vez optimizado el proceso de obtención de carbones activados a partir de los lodos, considerando como variables de respuesta su capacidad para adsorber tetraciclina y el área superficial de los mismos, se procedió a estudiar la influencia del tipo de aglomerante en las características de los mismos. Así, se prepararon muestras usando como aglomerantes ácido húmico, que se denominó CH, suelo arcilloso, denominada CAR y dos resinas fenólicas, muestras que se denominaron CR1 y CR2. Se ha llevado a cabo la caracterización textural de estas muestras, así como de la muestra original preparada en ausencia de NaOH y aglomerante (CL) y de la muestra de referencia preparada en ausencia de agente aglomerante (C2). Las isoterms de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> de estas muestras se presentan en la Figura II.14 y las características texturales

derivadas de estas isothermas, en la Tabla II.9. En esta tabla se han incluido también las características texturales del carbón activado Merck.



**Figura II.14.** Isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$  de algunos de los carbones activados a partir de lodos de depuradora con diferentes aglomerantes. ( $\circ$ ), CR2; ( $\blacktriangle$ ), CR1; ( $\square$ ), CH; ( $\bullet$ ), CAR; ( $\triangle$ ), C2; ( $\diamond$ ), CL.

**Tabla II.9.** Características texturales de los carbones activados preparados con diferentes aglomerantes.

Carbón activado	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$W_o(N_2)$ ( $cm^3/g$ )	$W_o(CO_2)$ ( $cm^3/g$ )	$L_o(N_2)$ (nm)	$L_o(CO_2)$ (nm)	$E_o(N_2)$ (kJ/mol)	$E_o(CO_2)$ (kJ/mol)	$W_o(N_2)/W_o(CO_2)$
CL	47	0.02	0.03	1.18	0.99	20.41	22.30	0.67
C2	139	0.06	0.05	1.97	0.50	12.18	33.21	1.20
CH	163	0.06	0.05	1.13	0.47	21.22	34.30	1.20
CAR	62	0.03	0.02	1.24	1.35	19.35	19.43	1.50
CR1	147	0.06	0.03	1.13	0.83	21.28	24.41	2.00
CR2	152	0.07	0.03	1.16	0.95	20.71	22.78	2.33
Merck	1301	0.42	0.29	1.69	0.70	17.80	26.90	1.44

Los resultados presentados en la Tabla II.9 indican que la activación incrementa el área superficial, como ya se ha discutido anteriormente, mientras que la adición de resinas fenólicas como agente aglomerante no afecta, considerablemente, a las propiedades texturales de los carbones preparados. Así, los valores de los parámetros texturales

observados para las muestras C2 (referencia), CH, CR1 y CR2 son similares. Sin embargo, es interesante destacar que el área superficial de la muestra CAR es semejante al de la muestra sin activar con NaOH (CL); lo que indica que la presencia de suelo arcillosos en la muestra disminuye su área superficial.

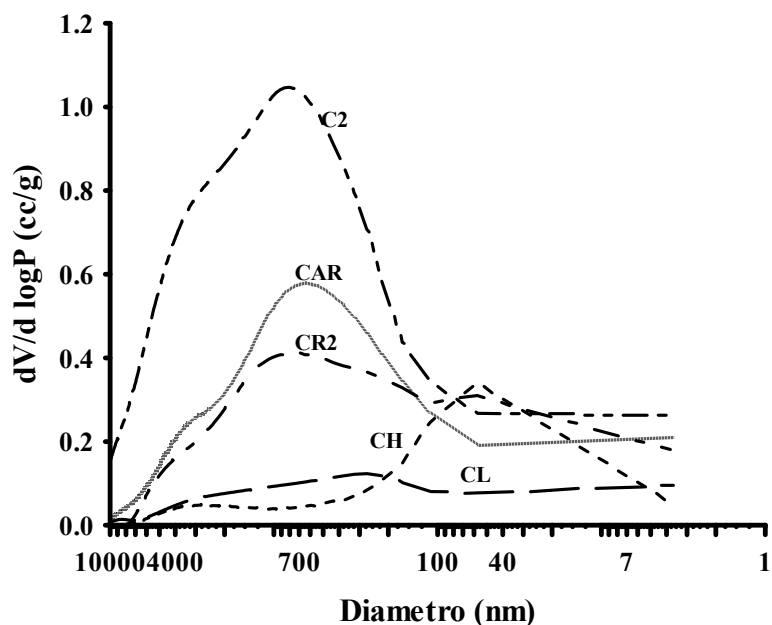
En todas las muestras el área superficial determinada con  $N_2$  es mayor que la obtenida con  $CO_2$ ; estos resultados indican que los carbones activados presentan una distribución de microporosidad muy heterogénea; así, mientras que el  $CO_2$  se adsorbe sólo en los microporos de tamaño más pequeño (ultramicroporos), el  $N_2$  se adsorbe en la superficie de todos los microporos, y, por lo tanto, mediante la isoterma de  $N_2$  se determina el volumen total de microporos,  $W_o(N_2)$  [63,64]. Este hecho viene confirmado por el tamaño medio de los microporos ( $L_o$ ) determinado por ambos adsorbatos; así en el caso del  $N_2$ , los valores de  $L_o$  son considerablemente, más elevados que en el caso del  $CO_2$ .

Es interesante destacar que las muestras CL y CAR son las que presentan la textura porosa menos desarrollada de los carbones activados utilizados en este estudio. Así, estas muestras presentan los menores valores de  $S_{BET}$ ,  $W_o(N_2)$ ,  $W_o(CO_2)$  y  $SCO_2$ . Cabe destacar que el carbón Merck presenta una microporosidad mucho más desarrollada que los carbones procedentes de los lodos, con un área superficial de  $1301 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de microporos de  $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Otro aspecto interesante desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas es la distribución de meso- y macroporos. El desarrollo de esta porosidad es importante para la aplicación de estos adsorbentes en el tratamiento de aguas, porque reduce los problemas difusionales facilitando el acceso de los contaminantes a los centros activos de adsorción de la superficie del carbón.

La Figura II.15 muestra la distribución de tamaños de poros de los carbones activados determinada mediante porosimetría de mercurio. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que todas las muestras presentan una distribución de tamaños de macro- y

mesoporos muy heterogénea, predominando los poros comprendidos entre 600-1000 nm de diámetro.



**Figura II.15.** Distribución de tamaños de poros determinada por porosimetría de mercurio.

La Tabla II.10 muestra los valores de los volúmenes de poros obtenidos por porosimetría de mercurio para los carbones activados. Estos resultados indican que, excepto la muestra CR1 que sufre un desarrollo de mesoporosidad, tanto la mesoporosidad ( $V_2$ ) como la macroporosidad ( $V_3$ ) de las muestras disminuyen con la presencia de aglomerante, fundamentalmente, con ácido húmico (muestra CH).

Esto hace que sus densidades (aparente y de partícula) aumenten con respecto a la muestra de referencia (C2). Como consecuencia de estas transformaciones producidas en las muestras que presentan aglomerante, se produce, también, un descenso en su superficie externa, excepto en el caso del carbón CR1 que incrementa su  $S_{ext}$  pasando de  $134 \text{ m}^2/g$  (muestra C2) a  $163 \text{ m}^2/g$  (muestra CR1).

**Tabla II.10.** Características de los carbones activados obtenidas por porosimetría de mercurio.

<b>Carbón activado</b>	<b>S<sub>ext</sub></b> (m <sup>2</sup> /g)	<b>V<sub>2</sub></b> (cm <sup>3</sup> /g)	<b>V<sub>3</sub></b> (cm <sup>3</sup> /g)	<b>δ<sub>a</sub></b> (g/cm <sup>3</sup> )
<b>CL</b>	31.39	0.07	0.19	0.16
<b>C2</b>	134.02	0.29	1.54	0.09
<b>CH</b>	44.65	0.12	0.24	0.18
<b>CAR</b>	106.77	0.2	0.78	0.13
<b>CR1</b>	163.21	0.38	0.45	0.10
<b>CR2</b>	102.98	0.27	0.66	0.10
<b>Merck</b>	41.90	0.10	0.28	0.40

La naturaleza química superficial de los carbones es otro parámetro que desempeña un papel muy importante en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos en disolución acuosa, ya que determina el tipo de interacciones que se establecen entre el adsorbato y el adsorbente. Por ello, con objeto de analizar la influencia de la química superficial de los carbones en los procesos de adsorción de los contaminantes objeto de este estudio, se ha llevado a cabo la caracterización de la misma.

La Tabla II.11 presenta el análisis elemental y de las muestras preparadas. Los datos expuestos indican que todas ellas presentan un bajo contenido en C y que éste aumenta con la presencia de aglomerantes. Así, mientras que la muestra sin aglomerante presenta un porcentaje de C tan sólo de 5.76 %, las muestras con aglomerante, excepto CAR, presentan valores próximos al 18%.

**Tabla II.11.** Análisis elemental de las muestras (base seca).

<b>Carbón activado</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>(O+resto elementos)<sub>air</sub> (%)</b>
<b>CL</b>	23.09	1.05	1.87	73.99
<b>C2</b>	5.76	0.70	0.41	93.13
<b>CH</b>	18.25	1.06	1.29	79.40
<b>CAR</b>	5.13	1.05	0.00	93.82
<b>CR1</b>	17.75	1.11	0.62	80.52
<b>CR2</b>	17.80	1.11	1.06	80.03
<b>Merck</b>	91.40	0.50	0.70	7.40

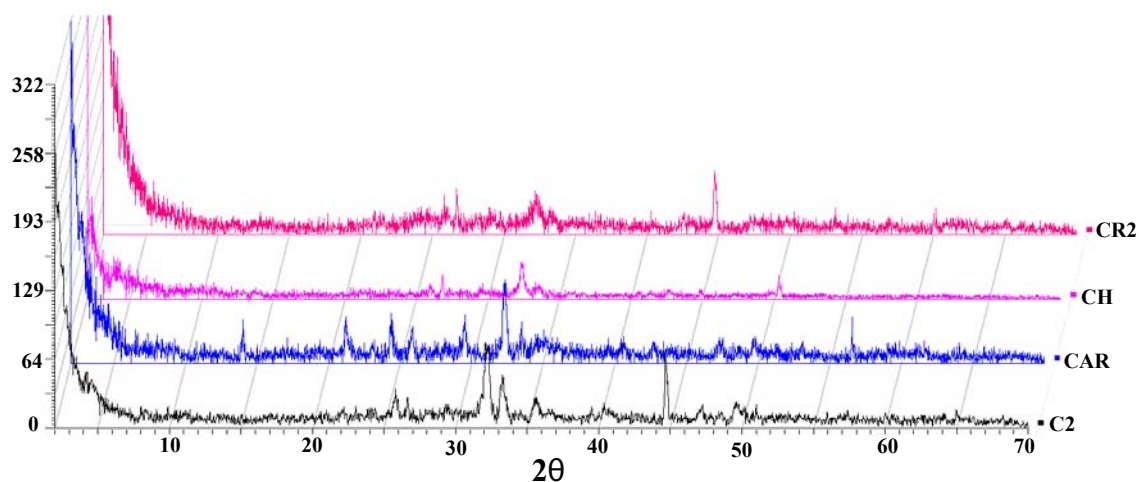
A partir de los datos de fluorescencia de rayos X de las muestras, se han obtenido los resultados expuestos en la Tabla II.12. Estos resultados indican que los compuestos inorgánicos mayoritarios de estas muestras son SiO<sub>2</sub> y CaO. Mediante los diagramas de difracción de RX (Figura II.16) se han detectado los siguientes compuestos: pirofosfato de calcio,  $\beta$  - Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (cuyo pico aparece a 30,8°2 $\theta$ ), hidroxiapatita de calcio, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, (cuyo pico aparece a 31,6°2 $\theta$ ), goethita,  $\alpha$ -FeOOH, (cuyo pico aparece a 21 °2 $\theta$ ) y hematites,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (cuyo pico aparece a 33 °2 $\theta$ ). El resto de los óxidos de la Tabla II.12 no se han detectado en estos diagramas, posiblemente, debido a su falta de cristalinidad.

**Tabla II.12.** Características de los carbones activados obtenidas por fluorescencia de rayos X (XRF).

<b>Muestra</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>LOI</b>	<b>SUMA</b>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<b>C2</b>	23.75	11.65	9.64	0.06	4.13	21.81	3.42	0.15	1.00	11.29	12.41	99.31
<b>CH</b>	21.24	10.47	11.22	0.06	3.54	18.10	5.96	0.11	0.94	9.78	17.68	99.10
<b>CAR</b>	27.15	13.39	11.00	0.10	5.35	11.46	4.37	0.25	1.03	11.53	13.61	99.24
<b>CR2</b>	23.44	9.55	11.26	0.08	4.53	16.59	2.00	0.16	0.97	8.24	22.74	99.56

LOI: La pérdida por ignición (LOI por sus siglas en inglés Loss On Ignition).





**Figura II.16.** Diagrama de difracción de rayos X de las muestras de carbón activado.

En la Tabla II.13 se recogen los valores de distintas características químicas de los carbones activados. Estos ponen de manifiesto que se trata de carbones de naturaleza predominantemente básicos, presentando valores de pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) comprendidos entre 8.7 (CAR) y 10.3 (C2).

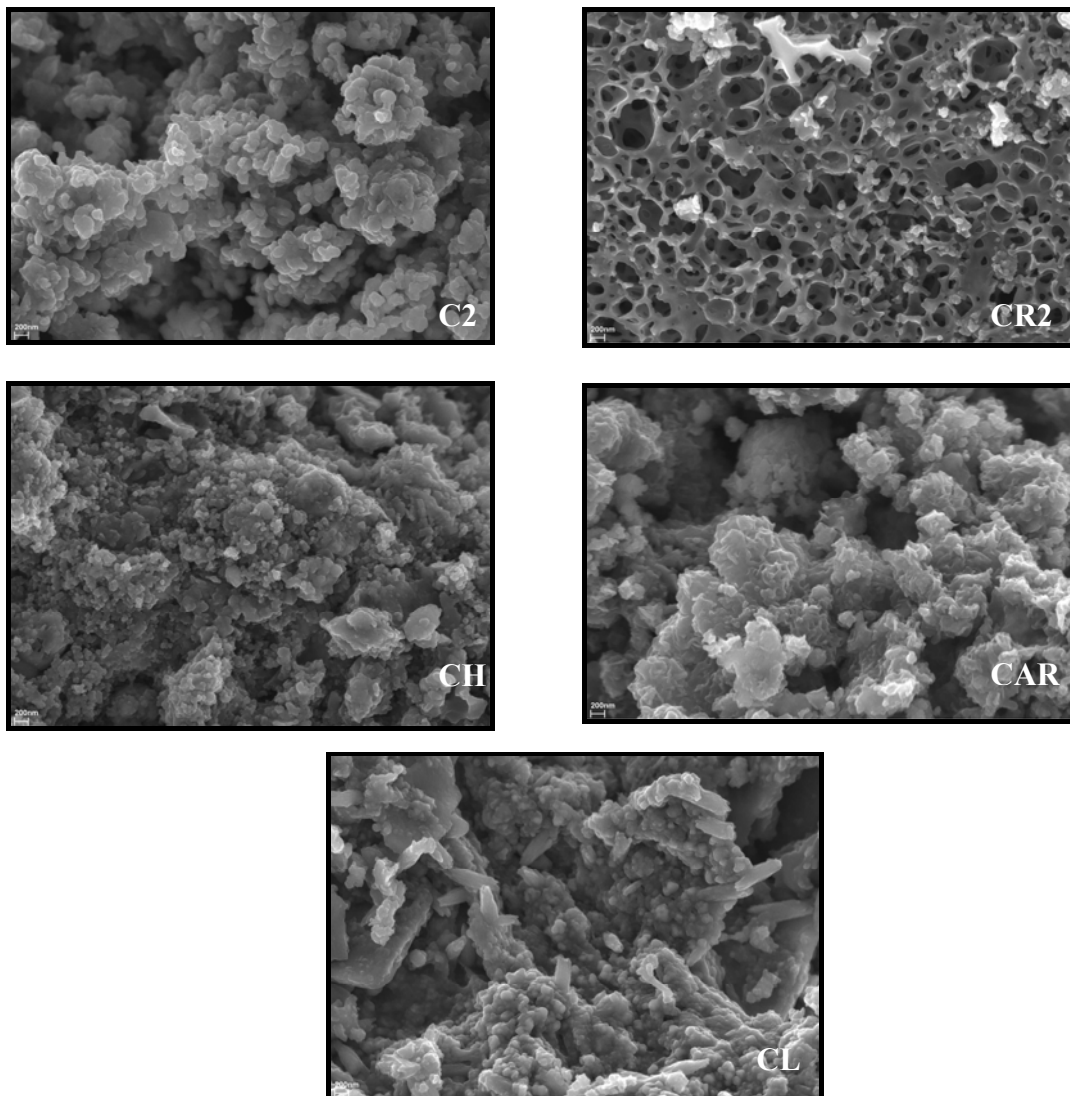
**Tabla II.13.** Características químicas de los carbones activados.

Carbón activado	Grupos Carboxílicos (meq/g)	Grupos Carbonilos (meq/g)	Grupos Ácidos (meq/g)	Grupos Básicos (meq/g)	$\text{pH}_{\text{pzc}}$
CL	2.00	0.00	2.76	5.67	9.6
C2	1.40	0.48	2.05	8.00	10.3
CH	1.66	0.00	1.66	8.20	9.4
CAR	1.49	0.00	1.49	9.05	8.7
CR1	1.84	0.26	2.10	7.65	8.9
CR2	1.67	0.54	2.21	9.07	8.9
Merck	0.04	0.84	0.40	0.44	7.7

En relación a la composición de los grupos superficiales presentes en estas muestras, es interesante destacar varios aspectos: i) el lodo pirolizado sin activar presenta una elevada concentración de grupos superficiales básicos (muestra CL), ii) el proceso de activación química incrementa la concentración de grupos superficiales básicos,

manteniendo constante la concentración de grupos superficiales carboxílicos, iii) la adición de agente aglomerante no modifica sensiblemente la concentración de grupos carboxílicos y grupos básicos, y cuando se adiciona ácido húmico o suelo arcilloso como aglomerantes desaparecen por completo los grupos carbonilos de la superficie de las muestras.

Finalmente, con el fin de observar las características texturales de estas muestras, se han obtenido fotografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura II.17 se presentan las morfologías registradas.



**Figura II.17.** Fotografías SEM de los carbones activados.

En la figura II.7 se puede observar que las muestras están formadas mediante un conglomerado tridimensional de partículas redondeadas. A escala nanométrica, la morfología de la superficie de la muestra CR2 presenta una estructura muy abierta, con una red de poros bastante definida e interconectada.

### **3.4. Adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos sobre los carbones activados obtenidos a partir de lodos**

En este apartado se pretende evaluar la capacidad de los materiales preparados a partir de lodos y aglomerantes para adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos en fase acuosa. Los resultados obtenidos serán comparados con los obtenidos para el lodo pirolizado (CL) y con el carbón comercial Merck.

Para ello, se determinó la capacidad de adsorción de colorantes (azul de metileno), pesticidas (2,4-diclorofenol), antibióticos (tetraciclinas) y metales pesados (Cd), a partir de las correspondientes isothermas de adsorción, de acuerdo con el procedimiento experimental descrito previamente.

Las capacidades de adsorción de estos materiales, obtenidas al aplicar la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción, se exponen en la Tabla II.14. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de activación química incrementa considerablemente la capacidad de adsorción del lodo, mientras que la adición de cualquier agente aglomerante (ácido húmico, resina fenólica y suelo arcilloso), previo al proceso de activación química del material de partida, reduce ligeramente dicha capacidad, aunque, sin embargo, su adición mejora su resistencia mecánica, permitiendo obtener estos materiales en forma de gránulos de gran tamaño, incrementado, con ello, su aplicabilidad tecnológica y su comercialización.

En la Tabla II.14 se observa que estos nuevos materiales presentan una capacidad de adsorción similar, y en muchos casos muy superior, a la correspondiente al carbón activado comercial Merck, independientemente del contaminante considerado. Estos

resultados ponen de manifiesto que los materiales obtenidos, a pesar de tener un área superficial baja (Tabla II.9), presentan una gran capacidad de adsorción. La elevada basicidad superficial (Tabla II.13) y el gran número de grupos químicos presentes en la superficie de estos materiales de carbón justifican su alta capacidad de adsorción.

**Tabla II.14.** Capacidad de adsorción (mmol/g carbón) de las muestras preparadas a partir de lodos y aglomerantes y del carbón comercial Merck.

<b>Carbón activado</b>	<b>Tetraciclina</b>	<b>2,4-diclorofenol</b>	<b>Azul de metileno</b>	<b>Cd (II)</b>
<b>CL</b>	0.69	0.18	0.64	0.29
<b>C2</b>	2.81	0.34	1.62	0.53
<b>CH</b>	2.04	0.16	0.49	0.48
<b>CAR</b>	1.73	0.26	0.82	0.59
<b>CR2</b>	1.60	0.29	1.51	0.48
<b>Merck</b>	1.06	0.07	0.41	0.06

Cuando se compara la capacidad de adsorción de los carbones para los compuestos orgánicos, se observa que disminuye en el orden tetraciclina > azul de metileno > 2,4 diclorofenol. Estos resultados están relacionados, en cierta medida, con la densidad electrónica de su anillo aromático, puesto que ésta potencia las interacciones dispersivas  $\pi$ - $\pi$  adsorbato-adsorbente. Por lo tanto, considerando la estructura química de los compuestos y el poder activante/desactivante electrónico de los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos, la densidad electrónica de los anillos aromáticos de la tetraciclina y el azul de metileno es mayor que la del 2,4- diclorofenol, lo cual podría justificar su comportamiento en la adsorción.

Otro factor que potencia la adsorción de la tetraciclina sobre estos materiales es su gran tendencia a formar: i) enlaces de hidrogeno con la superficie de los adsorbentes y ii) iones complejos con algunos de los iones metálicos presentes en estos materiales (Tabla III.6 del Capítulo III). Es interesante destacar que para todos los compuestos la mayor capacidad de adsorción se observa en los carbones preparados a partir de lodos de

depuradora comparados con el carbón comercial Merck, siendo en general el carbón C2, que no contiene aglomerante, el que presenta mayor capacidad de adsorción, y CL, el que presenta menor capacidad.

Con respecto a la adsorción de cadmio, se observa que los materiales preparados a partir de lodos presentan una capacidad de adsorción muy superior a la del carbón Merck y a la de la mayoría de los carbones activados comerciales [65-68]. Para poder explicar estos resultados es necesario considerar la distribución de especies del Cd(II) al pH de trabajo así como las propiedades químicas y texturales de los materiales utilizados. Los resultados obtenidos muestran que las propiedades texturales no desempeñan un papel muy importante en el proceso de adsorción de este catión, ya que el carbón Merck es el carbón que presenta mayor área superficial, aunque, sin embargo, es el que presenta una menor capacidad de adsorción.

En la Tabla II.15 se expone la distribución de las especies de Cd(II) presentes en disolución acuosa para diferentes valores de pH. Para la determinación de estos datos se han usado las constantes de estabilidad dadas por Stumm y col. [69]. Se puede apreciar que, independientemente del pH considerado, todas las especies presentan carga positiva. Así, a pH 2 y 4, la especie predominante es  $\text{Cd}^{2+}$  (81,35% y 96,81%, respectivamente), mientras que para valores de pH superiores a 4 la especie predominante es  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ . Puesto que, al pH de trabajo, las especies de Cd(II) son catiónicas, las interacciones predominantes en el proceso de adsorción deberían ser de tipo electrostático.

De acuerdo con los valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de las muestras de carbón (Tabla II.13), a pH 6, la densidad superficial de carga es positiva para todas las muestras estudiadas. Este hecho debería impedir la adsorción de Cd(II) debido al establecimiento de interacciones electrostáticas repulsivas entre la superficie del carbón activado y las especies presentes a este pH,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ . Sin embargo, se observa que todos los carbones preparados presentan una capacidad de adsorción comprendida entre 0.29 y 0.59 mmol Cd (II)/g carbón activado.

**Tabla II.15.** Porcentajes de las especies de Cd(II) presentes en función del pH de la disolución.

Especie	pH					
	2 (%)	4 (%)	6 (%)	8 (%)	10 (%)	12 (%)
$\text{Cd}^{2+}$	81.35	96.81	24.57	0.33	0.01	0.00
$\text{Cd}(\text{OH})^+$	0.07	2.97	75.43	99.67	99.99	99.99
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Cd}(\text{OH})^{3-}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
$\text{CdCl}^+$	18.21	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{CdCl}_2$	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{CdCl}_3^-$	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Estos resultados indican que, además de estas interacciones electrostáticas, deben establecerse otro tipo de interacciones en el proceso de adsorción de Cd(II). Así, Es ampliamente aceptado [70] que la adsorción de ciertos iones metálicos sobre los carbones activados se produce por un mecanismo de intercambio iónico entre los protones ionizables de los grupos oxigenados superficiales y los cationes metálicos.

A la vista de los resultados obtenidos en este apartado, se puede indicar que los materiales obtenidos a partir de lodos pueden ser usados como adsorbentes idóneos para el tratamiento de aguas contaminadas con especies orgánicas e inorgánicas.

#### 4. CONCLUSIONES

El valor óptimo de la capacidad de adsorción de los adsorbentes preparados a partir de lodos de depuradora sin agente aglomerante se consigue cuando éste se prepara a 700 °C y 3 horas de pirólisis, alcanzando una capacidad de adsorción de tetraciclina de 0.69 mmol/g. Sin embargo, las muestras pirolizadas a una temperatura de 300 °C presentan una baja capacidad de adsorción.

La variable que tiene mayor influencia en el proceso de preparación de adsorbentes a partir de lodos con aglomerantes son la cantidad de hidróxido de sodio y efecto sinérgico entre las variables temperatura y cantidad de NaOH.

El modelo de planeamiento experimental predice que incluso incrementando la cantidad de aglomerante se sigue manteniendo una elevada capacidad de adsorción; así, las muestras preparadas a elevadas temperaturas y a tres horas de pirólisis presentan buenas propiedades adsorbentes, alcanzando valores superiores a 400 mg/g, incluso cuando la cantidad de aglomerante es elevada. Además, es interesante destacar que la variable que tiene mayor importancia en la preparación de estos adsorbentes es la temperatura de pirólisis, seguida de la cantidad de NaOH. Se consigue un aumento de la capacidad de adsorción cuando la cantidad de aglomerante baja; sin embargo, la disminución de la capacidad de adsorción con la adición de aglomerante no es significativa en comparación con la mejora en las granulométricas que adquiere el carbón activado.

El efecto del tipo de aglomerante utilizado en las propiedades de los adsorbentes obtenidos también ha sido estudiado. Los resultados obtenidos indican que la adición de resinas fenólicas como agente aglomerante no afecta, considerablemente, a las propiedades texturales de los carbones preparados. Sin embargo, la presencia de suelo arcilloso en la muestra disminuye su área superficial.

En todas las muestras preparadas, el área superficial determinada con N<sub>2</sub> es mayor que la obtenida con CO<sub>2</sub>; lo que indica que estos carbones activados presentan una distribución de microporosidad muy heterogénea. Tanto la mesoporosidad como la macroporosidad de las muestras disminuyen con la presencia de aglomerante, fundamentalmente, con ácido húmico.

Los valores de distintas características químicas de los carbones activados preparados a partir de lodos con aglomerantes ponen de manifiesto que se trata de carbones de naturaleza, predominantemente, básica, presentando valores de pH del punto de carga cero comprendidos entre 8.70 y 10.30. En relación a la composición de los grupos superficiales presentes en estos materiales, es interesante destacar varios aspectos: i) el lodo pirolizado sin activar presenta una elevada concentración de grupos superficiales básicos (muestra CL), ii) el proceso de activación química incrementa la concentración de grupos superficiales básicos, iii) la adición de agente aglomerante previo al proceso de activación no modifica sensiblemente la concentración de grupos carboxílicos ni de

grupos básicos, iv) cuando se adiciona ácido húmico o suelo arcilloso como aglomerantes desaparecen por completo los grupos carbonilos de la superficie de las muestras. Además, todos los adsorbentes preparados presentan un bajo contenido en C.

Se ha determinado la capacidad de estos materiales para adsorber contaminantes de gran interés como son: colorantes (azul de metileno), pesticidas (2,4-diclorofenol), antibióticos (tetraciclinas) y metales pesados Cd (II). Los resultados obtenidos muestran que el proceso de activación química incrementa considerablemente la capacidad de adsorción de los lodos, mientras que la adición de cualquier agente aglomerante (ácido húmico, resina fenólica y suelo arcilloso), previo al proceso de activación química del material de partida, reduce ligeramente dicha capacidad, aunque, sin embargo, su adición mejora su granulometría, permitiendo obtener estos materiales en forma de gránulos de gran tamaño, incrementado, con ello, su aplicabilidad tecnológica y su comercialización.



## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Werther J, Ogada T. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 1999;25:55-116.
- [2] Oleszkiewicz JA, Mavinic DS. Wastewater biosolids: An overview of processing, treatment, and management. *Canadian Journal of Civil Engineering* 2001;28:102-14.
- [3] Campbell HW. sludge management - future issues and trends. *Water Science and Technology* 2000;41:1-8.
- [4] Coz A, Andrés A, Soriano S, Irabien A. Environmental behaviour of stabilised foundry sludge. *J. Hazard. Mater.* 2004;109:95-104.
- [5] Metcalf L, Eddy H. *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. Metcalf & Eddy Inc 2003.
- [6] Snyman HG, Terblanche JS, Van Der Westhuizen JL. management of land disposal and agricultural reuse of sewage sludge within the framework of the current south african guidelines. *Water Science and Technology* 2000;42:13-20.
- [7] Davis RD. The impact of EU and UK environmental pressures on the future of sludge treatment and disposal. *J. Chartered Inst. Water Environ. Manage.* 1996;10:65-9.
- [8] Ros A, Lillo-Ródenas MA, Fuente E, Montes-Morán MA, Martín MJ, Linares-Solano A. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 2006;65:132-40.
- [9] Pollard SJT, Fowler GD, Sollars CJ, Perry R. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: A review *The Science of The Total Environment. Issues 1-2* 1992;116:31-52.
- [10] Bansal RC, Donnet JB, Stoeckli F. *Active Carbon* 1988.

- [11] de D. López-González J, Martínez-Vilchez F, Rodríguez-Reinoso F. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon* 1980;18:413-8.
- [12] Muñoz-Guillena MJ, Illán-Gómez MJ, Martín-Martínez JM, Linares-Solano A, Salinas-Martínez De Lecea C. Activated carbons from Spanish coals. 1. Two-stage CO<sub>2</sub> activation. *Energy Fuels* 1992;6:9-15.
- [13] Smisek M, Cerny S. *Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications* 1970.
- [14] Bansal RC, Donnet JB, Stoeckli F. Active carbon applications. *Active Carbon* 1988:398-9.
- [15] Illán-Gómez MJ, García-García A, Salinas-Martínez De Lecea C, Linares-Solano A. Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation. *Energy and Fuels* 1996;10:1108-14.
- [16] Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Quinn DF. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: Preparation of activated carbon with optimum pore size. *Carbon* 2002;40:989-1002.
- [17] Benaddi H, Legras D, Rouzaud JN, Beguin F. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon* 1998;36:306-9.
- [18] Hsu L-, Teng H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Process Technol* 2000;64:155-66.
- [19] Caturla F, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Carbon* 1991;29:999-1007.
- [20] Hu Z, Srinivasan MP, Ni Y. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* 2001;39:877-86.
- [21] Roskill. *The Economics of Activated Carbon* 1990.

- [22] Ahmadpour A, Do DD. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 1996;34:471-9.
- [23] Ahmadpour A, Do DD. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon* 1997;35:1723-32.
- [24] Lillo-Ródenas MA, Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite - II. Activation by NaOH. *Carbon* 2001;39:751-9.
- [25] Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 2003;41:267-75.
- [26] Lozano-Castelló D, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite - I. Activation by KOH. *Carbon* 2001;39:741-9.
- [27] Rumpf H. The strength of granules and agglomerates. *Agglomeration* 1962:379-418.
- [28] Pietsch W. *Size Enlargement by Agglomeration* 1991.
- [29] Zimmer J, Sommer K, Schmidt PC. The Effect of Humidity on the Diametral Compressive Strength of Tablets and on the Compaction Process. *Proc. First Int. Particle Technology Forum*. 1994;1:258-62.
- [30] Cheng MH, Patterson JW, Minear RA. Heavy metals uptake by activated sludge. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 1975;47:362-76.
- [31] Gould MS, Genetelli EJ. The effect of methylation and hydrogen ion concentration on heavy metal binding by anaerobically digested sludges. *Water Research* 1978;12:889-92.
- [32] Artola A, Rigola M. Selection of optimum biological sludge for zinc removal from wastewater by a biosorption process. *Biotechnol. Lett.* 1992;14:199-204.

- [33] Chen X, Jeyaseelan S, Graham N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management* 2002;22:755-60.
- [34] Zhang X, Fan X, Xu T. Preparation and desulfurization properties of activated carbon from sewage sludge modified by  $\gamma$ -alumina membrane. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ Journal of the Chinese Ceramic Society* 2008;36:1522-5.
- [35] Ren A-, Wang Q-, Guo B. Preparation structure and absorption characterization of sludge activated carbon. *Harbin Gongye Daxue Xuebao/Journal of Harbin Institute of Technology* 2007;39:993-6.
- [36] Kang H-, Park S-, Rim Y-. Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2006;23:948-53.
- [37] Rio S, Le Coq L, Faur C, Lecomte D, Le Cloirec P. Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 2006;84:258-64.
- [38] Méndez A, Gascó G, Freitas MMA, Siebielec G, Stuczynski T, Figueiredo JL. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal* 2005;108:169-77.
- [39] Rio S, Faur-Brasquet C, Coq LL, Courcoux P, Cloirec PL. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation - Application to air and water treatments. *Chemosphere* 2005;58:423-37.
- [40] Martins AF, Vasconcelos TG, Henriques DM, Frank CdS, König A, Kümmerer K. Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: A case study. *Clean - Soil, Air, Water* 2008;36:264-9.
- [41] Martin MJ, Balaguer MD, Rigola M. feasibility of activated carbon production from biological sludge by chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_2SO_4$ . *Environ. Technol.* 1996;17:667-72.

- [42] Muto A, Bhaskar T, Tsuneishi S, Sakata Y, Ogasa H. Activated carbon monoliths from phenol resin and carbonized cotton fiber for methane storage. *Energy and Fuels* 2005;19:251-7.
- [43] Vilaplana-Ortego E, Alcaiz-Monge J, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Activated carbon fibre monoliths. *Fuel Process Technol* 2002;77-78:445-51.
- [44] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938;60:309-19.
- [45] Gregg SJ. Adsorption surface area and porosity. Academic Press 1982:1-40.
- [46] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *The Journal of the American Chemical Society* 1918;40:1361-403.
- [47] Sutherland JW. The usefulness of measurements of the physical adsorption of gases in characterizing carbons. *Porous Carbon Solids* 1967:1.
- [48] Polanyi M. The potential theory of adsorption. *Science* 1963;141:1010-3.
- [49] Dubinin MM, Zhukovskaya EG. Adsorption properties of carbon adsorbents - Communication 4. Adsorption properties of active charcoals having a developed transitional porosity. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* 1959;8:1636-45.
- [50] Cazorla-Amorós D, Alcaniz-Monge J, Linares-Solano A. Characterization of activated carbon fibers by CO<sub>2</sub> adsorption. *Langmuir* 1996;12:2820-4.
- [51] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, De La Casa-Lillo MA, Linares-Solano A. CO<sub>2</sub> as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* 1998;14:4589-96.
- [52] Stoeckli F. Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques. *Porosity in Carbons* 1995:67-92.

- [53] Dubinin MM. Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. *Carbon* 1985;23:373-80.
- [54] Washburn EW. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proc.Nat.Acad.Sci.* 1921;7:115-6.
- [55] Newcombe G, Hayes R, Drikas M. Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 1993;78:65-71.
- [56] Ferro-García MA, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Moreno-Castilla C. Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions. *Langmuir* 1998;14:1880-6.
- [57] Boehm HP. Chemical Identification of Surface Groups. In: D.D. Eley, Herman Pines and Paul B. Weisz, editor. *Advances in Catalysis*,: Academic Press; 1966, p. 179-274.
- [58] Box GEP, Hunter WG, Hunter JS. *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design. Data Analysis and Model Building* 1978.
- [59] De Benício BN, Leda SS, Edward BR. *Planejamento e Otimização de Experimentos* 1995.
- [60] Oliveros E, Legrini O, Hohl M, Müller T, Braun AM. large scale development of a light-enhanced fenton reaction by optimal experimental design. *Water Science and Technology* 1997;35:223-30.
- [61] Walpole RE, Myers RH, Myers SL. *Probabilidad y Estadística Para Ingenieros*, 6 Ed.a 1999.
- [62] Wang X, Zhu N, Yin B. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2008;153:22-7.

- [63] Garrido J, Linares-Solano A, Martín-Martínez JM, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F, Torregrosa R. Use of N<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub> in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 1987;3:76-81.
- [64] Rodríguez-Reinoso F, Linares-Solano A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. *Chemistry and Physics of Carbon* 1989;21:1-146.
- [65] Kannan N, Rengasamy G. Comparison of cadmium ion adsorption on various activated carbons. *Water Air Soil Pollut.* 2005;163:185-201.
- [66] Ferro-García MA, Rivera-Utrilla J, Rodríguez-Gordillo J, Bautista-Toledo I. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon* 1988;26:363-73.
- [67] Rivera-Utrilla J, López-Peinado A. localized adsorption of N<sub>2</sub> on sublimed cadmium bromide and real surface area. *Adsorption Science and Technology* 1984;1:205-9.
- [68] Moreno-Castilla C, Álvarez-Merino MA, López-Ramón MV, Rivera-Utrilla J. Cadmium ion adsorption on different carbon adsorbents from aqueous solutions. Effect of surface chemistry, pore texture, ionic strength, and dissolved natural organic matter. *Langmuir* 2004;20:8142-8.
- [69] Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* 1996.
- [70] Radović LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and Physics of Carbon* 2000;27:227-405.



**CAPÍTULO III**

**ELIMINACIÓN DE TETRACICLINAS DE**

**LAS AGUAS MEDIANTE**

**ADSORCIÓN/BIOADSORCIÓN SOBRE**

**CARBONES ACTIVADOS**





## 1. INTRODUCCIÓN

En términos generales, la adsorción es un fenómeno superficial que se puede definir como la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gaseosa mediante un sólido, lo que conduce a la concentración de una sustancia/sustancias sobre la superficie del sólido. El adsorbente es la fase sólida que adsorbe las sustancias a eliminar, denominadas como adsorbatos [1].

Se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física, o fisiadsorción, y la adsorción química, o quimiadsorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones que se establecen entre el adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos.

En los tratamientos de aguas, el proceso de adsorción consiste en la concentración de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Este proceso se considera un tratamiento terciario, y, por ello, se aplica al final de los tratamientos secundarios. Dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del sólido, un parámetro determinante del proceso será el área superficial del sólido. Sin embargo, existen otros factores que, según el sistema, también pueden afectar a su eliminación y contribuir a aumentar su efectividad en la extracción de un determinado contaminante, éstos son:

- Solubilidad del adsorbato
- Hidrofobicidad
- Estructura y volumen molecular
- Peso molecular
- Problemas de difusión
- Polaridad
- Concentración (grado de saturación)
- Naturaleza química del adsorbente
- Química de la disolución (pH, presencia de electrolitos u otras especies)

Las aplicaciones de la adsorción de compuestos químicos sobre un sólido son muchas, desde la eliminación de un amplio abanico de sustancias orgánicas (colorantes, fenoles, mercaptanos, etc.) hasta sustancias inorgánicas como las especies metálicas. Para el tratamiento de aguas se usan diversos adsorbentes como:

- Carbón activado
- Resinas adsorbentes de intercambio iónico
- Óxidos metálicos
- Hidróxidos
- Carbonatos
- Alúmina activada
- Arenas

En la actualidad, el sólido universalmente utilizado como adsorbente en el tratamiento de aguas es el carbón activado, el cual ha ido sustituyendo al uso del filtro de arena, debido a su mayor capacidad para la extracción de compuestos orgánicos e inorgánicos que no han sido completamente separados en etapas anteriores. Sin embargo, recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que actúan como adsorbentes específicos en determinados procesos.

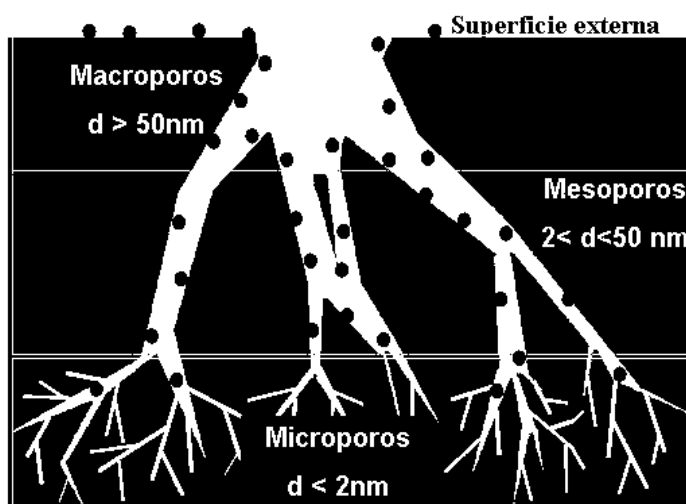
El término carbón activado es empleado para nombrar un gran número de materiales carbonosos, los cuales presentan una alta porosidad y una extensa área superficial. Los carbones activados son ampliamente utilizados como adsorbentes, como medio de separación y soportes de catalizadores [2].

Actualmente se preparan cada año alrededor de 40.000 toneladas de carbón activado que se produce principalmente en EE.UU, las cuales requieren aproximadamente un millón de toneladas de materia prima [3]. Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se puede obtener una gran variedad de carbones activados que posean diferentes distribuciones de tamaño de poros [4,5]. Los carbones activados pueden presentar elevadas áreas superficiales, del orden de 1000 m<sup>2</sup>/g e incluso llegar a los 3000 m<sup>2</sup>/g [6]. Los elevados valores de área superficial se deben, en gran medida, a la porosidad que presentan los materiales carbonosos.

En principio, cabría pensar que a mayor área superficial mejores serán las características como adsorbente del carbón activado, puesto que ello conlleva un mayor número de centros para adsorber el adsorbato. Sin embargo, esto no siempre es cierto, ya que se ha de tener en cuenta el posible “efecto de tamiz molecular”. Así, dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato, puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros y, por lo tanto, no toda la superficie del carbón activado sea accesible a dichas moléculas. Por otro lado, también hay que tener en cuenta tanto la geometría del poro como la del adsorbato. Así, por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometría del “tipo rendija” y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometría cilíndrica.

En función de su diámetro, los poros de un sólido pueden clasificarse, de acuerdo con la IUPAC, en tres grupos (Figura III.1):

- Microporos: Poros de diámetro inferior a 2 nm
- Mesoporos: Poros con un diámetro comprendido entre 2-50 nm
- Macroporos: Poros con un diámetro superior a los 50 nm



**Figura III.1.** Representación esquemática del sistema poroso de un carbón activado y clasificación de los poros según su tamaño ( $d$  = dimensión característica del poro). Los círculos representan las moléculas del adsorbato.

Los microporos son los responsables de los elevados valores de área superficial que presentan los carbones activados y de su elevada capacidad de adsorción de moléculas de pequeñas dimensiones, especialmente gases. Los mesoporos son importantes para la adsorción de moléculas de gran tamaño y, junto con los macroporos, actúan como canales de transporte y acceso hasta los microporos [7].

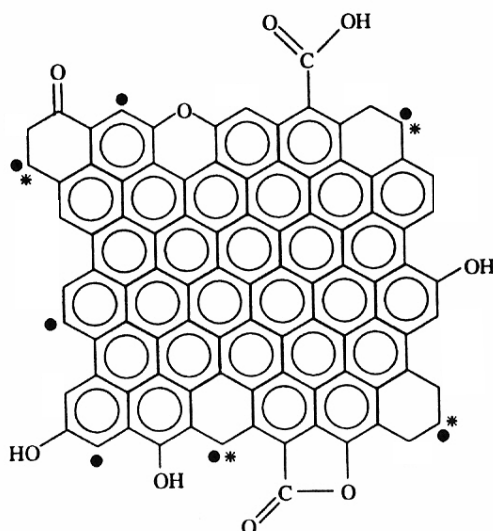
Las propiedades de los materiales de carbón no sólo están determinadas por su textura porosa sino que las características químico-superficiales también desempeñan un papel fundamental [8]. La superficie de los carbones activados, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados, en mayor o menor proporción, con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales (Figura III.2). Cuando el carbón activado se encuentra en contacto con agua, la carga superficial de los grupos superficiales va a depender del pH de la disolución. Así, el pH para el que la densidad superficial de carga positiva es igual a la densidad superficial de carga negativa recibe el nombre de pH del punto cero de carga ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). En aquellos casos en los que el pH de la disolución sea superior al  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , el carbón presentará carga negativa superficial, mientras que para valores de pH inferiores al  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , el carbón presentará carga superficial positiva.

Atendiendo a la densidad de carga de los carbones, éstos pueden ser clasificados en carbones básicos, también denominados H ( $\text{pH}_{\text{pzc}} > 7$ ) o carbones ácidos, denominados L ( $\text{pH}_{\text{pzc}} < 7$ ) [8]. Los carbones ácidos se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de grupos oxigenados superficiales y, aunque no se ha precisado con exactitud la naturaleza de todas las estructuras de estos grupos químicos superficiales, las principales especies presentes son ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas, quinonas, anhídridos carboxílicos y peróxidos cíclicos [8,9].

Al contrario que el carácter ácido del carbón activado, las causas de la basicidad del mismo no están definitivamente aclaradas. Algunas hipótesis han propuesto estructuras del tipo cromeno [10] o  $\gamma$ -pirona [8,11] como las responsables de la basicidad de los carbones; otros investigadores han justificado las propiedades básicas del carbón activado debido a la presencia de electrones  $\pi$  deslocalizados en su superficie [12]. Los

electrones deslocalizados de los orbitales  $\pi$  juegan un papel muy importante en la química superficial de los carbones [12]. Estos electrones podrían actuar como bases de Lewis en disolución acuosa formando complejos donador-aceptor con las moléculas de agua [13,14].

La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones  $\pi$  afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos.



**Figura III.2.** Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón activado. ●) electrón  $\sigma$  desapareado; \*) electrón  $\pi$  localizado

### 1.1. Adsorción de fármacos sobre carbón activado en fase acuosa

Como ya se ha comentado en los apartados anteriores, el carbón activado, tanto granular (GAC) como en polvo (PAC), se ha empleado comúnmente en la adsorción de microcontaminantes orgánicos en disolución [15-19]. Recientemente se ha comenzado a estudiar las posibilidades que presenta el carbón activado para adsorber contaminantes procedentes de fármacos. La principal ventaja del uso del carbón activado en la eliminación de fármacos es que no presenta el problema de la generación de productos que puedan resultar tóxicos o farmacológicamente activos. De acuerdo con los datos de

bibliografía, en general, los carbones activados presentan una elevada capacidad para adsorber fármacos [20-26].

Snyder y col. [24] evaluaron los mecanismos implicados en la adsorción de varios fármacos y hormonas sobre GAC y PAC y obtuvieron porcentajes de eliminación en torno al 90% para la mayoría de los fármacos estudiados. Los mejores rendimientos se obtuvieron para el acetaminofeno (73-84%), carbamazepina (74-86%), triclosan (90-96%), fluoxetina (91%), entre otros; en cambio, no se alcanzaron porcentajes por encima del 50% para otros fármacos como el naproxeno, diclofenaco, gemfibrozil, sulfametoxazol e ibuprofeno. Asimismo, observaron que la eficacia del carbón activado se veía muy reducida en presencia de materia orgánica natural, la cual compite por los sitios activos del carbón bloqueando su porosidad.

Con respecto a los procesos de adsorción de tetraciclina con vista a su eliminación del agua, son muchos los estudios realizados usando adsorbentes diferentes al carbón activado como apatitos [27], arcillas y suelos [28-34]; sin embargo, los estudios relacionados con el carbón activado como adsorbente de tetraciclinas son más escasos.

En un estudio realizado sobre la adsorción de siete tetraciclinas en medio acuoso sobre columnas de carbón activado [20] se detectaron eficiencias muy altas, del orden del 90%, en su eliminación. El rendimiento depende del tipo de tetraciclina y de las características del agua tratada, sobre todo de la cantidad de materia orgánica natural presente en la misma. Choi y col. [21] detectaron que la tetraciclina se adsorbe sobre carbón activado en una mayor extensión que la sulfonamida a pesar de que ésta última es más hidrófoba que la tetraciclina.

## **1.2. Motivación para el estudio de la adsorción de tetraciclinas sobre carbones activados**

El estudio del proceso de adsorción de fármacos, y concretamente tetraciclinas, sobre materiales carbonosos es, aún en la actualidad, un área de investigación parcialmente

inexplorada. La ausencia de técnicas analíticas potentes no ha permitido hasta ahora la detección de estos compuestos, tanto en aguas destinadas a consumo humano, como en aguas residuales urbanas. Es, por tanto, necesario llevar a cabo un estudio minucioso y detallado del papel que desempeña el carbón activado, como agente comúnmente aplicado en el tratamiento estas aguas contaminadas, determinando la capacidad adsorbente del mismo, el mecanismo involucrado, así como la influencia de las distintas variables operacionales, con el fin de conocer la eficacia depurativa de este sistema de tratamiento en la eliminación de tetraciclinas.

### 1.3. Objetivos

El objetivo de este Capítulo es estudiar el comportamiento de carbones activados (comerciales y procedentes de lodos estudiados en el Capítulo II) de diferente naturaleza química y textural en los procesos de adsorción de tres tetraciclinas (tetraciclina, oxitetraciclina, clorotetraciclina), comenzando con el estudio de la cinética del proceso de adsorción, en un intento de interpretar los resultados experimentales obtenidos. Posteriormente, se analizará el comportamiento de carbones activados de diferente naturaleza química y textural en los procesos de adsorción de las tetraciclinas, tanto en régimen estático como en dinámico, de aguas ultrapuras, superficiales, subterráneas y residuales urbanas.

En este estudio se evaluará, también, la influencia de la naturaleza química de la disolución (pH y fuerza iónica) en el proceso de adsorción de estos compuestos, así como la participación conjunta de microorganismos y carbón activado (bioadsorción) en los procesos de eliminación de los mismos.

Los resultados obtenidos serán de gran interés para conocer las propiedades adsorbentes y depurativas de los carbones activados frente a las tetraciclinas, además, algunos de los resultados de este Capítulo serán de gran importancia para estudiar el comportamiento de los carbones activados como iniciadores/promotores del proceso de ozonización de las tetraciclinas que se estudiará en el Capítulo IV.



## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Determinación de las tetraciclinas

La determinación de las tetraciclinas se ha realizado usando un espectrofotómetro Genesys 5. Tras efectuar un barrido de longitudes de onda con distintas concentraciones de tetraciclinas, se han obtenido los respectivos espectros de absorción, encontrando máximos a  $\lambda=350$  nm para la determinación de tetraciclina (TC), oxitetraciclina (OTC) y clorotetraciclina (CTC). Una vez conocida esta longitud de onda, se prepararon disoluciones de distinta concentración de tetraciclinas para obtener una recta de calibrado con la que poder efectuar la cuantificación de cada una de las tetraciclinas. Las características y propiedades de las tetraciclinas, así como la estructura química de las mismas, se presentan en la Tabla I.3 y Figura I.3 del Capítulo I de la presente tesis.

### 2.2. Carbones activados

En el Apartado 2.4. del Capítulo II se muestra una descripción detallada acerca de las técnicas y métodos empleados en la preparación y caracterización de los carbones activados utilizados para este estudio (área superficial, distribución de tamaño de poro, análisis elemental, grupos oxigenados superficiales y pH del punto cero de carga). Los resultados obtenidos de la caracterización de los carbones preparados a partir de lodos de depuradora C2, CH, CAR, CR1, CR2, CL y los carbones comerciales Sorbo (S) y Merck (M), de diámetro de partícula comprendido entre 0.6 y 1 mm, se muestran en las Tablas II.8-13 del Capítulo II y en las Tablas III.2-4.

#### 2.2.1. Calorimetría de inmersión

Con el fin de estudiar la hidrofobicidad de los carbones activados, se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones en benceno  $\Delta H_i(\text{C}_6\text{H}_6)$  y agua  $\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$ , mediante un calorímetro SETARAM C80. Para ello, se desgasificaban 0.1 g de carbón

activado en una cápsula de vidrio, a una presión de  $10^{-5}$  mbar y una temperatura de 383 K, durante 12 horas. A continuación, cada muestra se dejaba estabilizar durante 3 horas a 303 K en el calorímetro antes de cada experimento.

### 2.3. Cinéticas de adsorción

Para el estudio del proceso de adsorción de las tetraciclinas sobre carbón activado en régimen estático, se han obtenido las cinéticas e isothermas de adsorción para los seis carbones preparados en el laboratorio (CL, C2, CH, CAR, CR1, CR2) y dos carbones activados comerciales (S, M). Las cinéticas de adsorción se han realizado adicionando 0.1 g de carbón activado en matraces erlenmeyer que contenían 100 mL de una disolución de 700 mg/L de tetraciclina. Los matraces se mantuvieron en un baño termostático, a 298 K, en agitación durante 8 días (tiempo superior al de equilibrio) y periódicamente se iba extrayendo muestra para determinar la cantidad de tetraciclina adsorbida en función del tiempo. El pH de la disolución estuvo comprendido entre 7-8 sobre los carbones procedentes de lodos y entre 4-5 sobre los carbones comerciales.

#### 2.3.1. Modelos cinéticos de primer y segundo orden

La velocidad global de adsorción de las tetraciclinas en fase líquida sobre carbón activado se puede considerar que está controlada por una reacción química entre la tetraciclina y los sitios activos del carbón. Los dos modelos cinéticos más utilizados para el estudio de los procesos de adsorción son aquellos que emplean ecuaciones de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

En primer lugar, se ha aplicado un modelo de pseudo-primer orden [35], el cual considera que la fuerza impulsora de la adsorción es la diferencia entre la concentración de tetraciclina adsorbida en el equilibrio y la adsorbida a un tiempo determinado ( $q_e - q$ ), de modo que, la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad \text{III.1}$$

En esta ecuación,  $q_e$  es la cantidad adsorbida una vez alcanzado el equilibrio, mientras que  $q$  es la cantidad adsorbida para un tiempo determinado; a la diferencia  $q_e - q$  se le denomina fuerza impulsora de la adsorción. Si se integra la expresión puede linealizarse:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{III.2}$$

De esta forma, representando los valores de  $\ln(q_e - q)$  frente al tiempo se puede obtener, a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta, la constante de velocidad del proceso de adsorción  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) y un valor teórico para la cantidad de tetraciclina adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ).

En el modelo cinético de segundo orden, la velocidad total de adsorción es, también, proporcional a la fuerza impulsora, pero elevada al cuadrado. Así, una cinética de segundo orden viene expresada como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{III.3}$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{III.4}$$

Modificando esta expresión se puede obtener una ecuación de pseudo-segundo orden [36]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{III.5}$$

A partir de la Ecuación III.5, se obtiene la constante de velocidad del proceso de adsorción  $k_2$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) y el valor teórico para la cantidad de tetraciclina adsorbida en el equilibrio ( $q_e$ ).

## 2.4. Isotermas de adsorción

Se han obtenido las isotermas de adsorción de las tres tetraciclinas en los seis carbones preparados en el laboratorio (C2, CH, CAR, CR1, CR2, CL) y dos en los carbones activados comerciales (S, M). Para ello, se pusieron en contacto 100 mL de disolución acuosa de tetraciclina de concentraciones crecientes (100-1000 mg/L) con 0.1 g de carbón activado. Los matraces se mantuvieron en un baño termostático a 298 K y, una vez transcurrido el tiempo de equilibrio (8 días), se determinó la concentración de tetraciclina; a partir de ésta, se obtuvieron isotermas de adsorción representando la cantidad adsorbida en función de la concentración de equilibrio. El valor del pH al que se han obtenido las isotermas de adsorción fue entre 7-8 sobre los carbones procedentes de lodos y entre 4-5 sobre los carbones comerciales.

### 2.4.1. Modelos de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción obtenidas se han estudiado aplicándoles dos de los modelos más ampliamente utilizados para describir este tipo de procesos: el modelo de Langmuir [12] y el de Freundlich [13].

El modelo de Langmuir ha sido, generalmente, utilizado para estudiar la adsorción de un soluto en fase líquida. Mediante la aplicación de este modelo, se puede estimar la capacidad de adsorción de los carbones y la fortaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente implicadas en el proceso de adsorción. En este modelo, se supone que la atracción entre el adsorbato y la superficie del material adsorbente es debida, principalmente, a fuerzas físicas (electrostáticas o de Van der Waals), y en su aplicación se asume que: i) la adsorción tiene lugar sobre lugares específicos de la superficie del adsorbente, ii) cada molécula ocupa un lugar sin que, posteriormente, pueda ocurrir adsorción en el mismo lugar y sin que existan interacciones entre las moléculas adyacentes adsorbidas y, por último, iii) la energía de adsorción es equivalente para cada sitio de adsorción.

La isoterma de Langmuir se puede representar matemáticamente por la siguiente ecuación linealizada:

$$\frac{C_{eq}}{X_{eq}} = \frac{C_{eq}}{X_m} + \frac{1}{BX_m} \quad \text{III.6}$$

donde,  $X_{eq}$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente a una concentración de equilibrio  $C_{eq}$ ,  $X_m$  representa la máxima capacidad de adsorción para una monocapa completa y  $B$  es una constante relacionada con la variación de la energía libre del proceso de adsorción. El producto  $BX_m$  da información acerca de la afinidad relativa del adsorbato por la superficie del adsorbente. Representando  $C_{eq}/X_{eq}$  frente a  $C_{eq}$  se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinan los valores de los parámetros  $X_m$  y  $B$ .

Además de aplicar el modelo de Langmuir a los datos de adsorción de las tetraciclinas, también se ha utilizado la ecuación de Freundlich, la cual, mediante una ecuación matemática de tipo exponencial (Ecuación III.7), relaciona la cantidad de soluto adsorbido,  $X_{eq}$ , y la concentración de equilibrio,  $C_{eq}$ :

$$X_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad \text{III.7}$$

donde,  $K_f$  es la constante de equilibrio y  $n$  es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\log X_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad \text{III.8}$$

representando  $\log X_{eq}$  frente a  $\log C_{eq}$ , se obtiene una línea recta, de cuyos valores de la pendiente y ordenada en el origen se obtienen los parámetros de la isoterma de Freundlich,  $K_f$  y  $n$ .

El modelo de Freundlich considera que: i) la superficie del adsorbente es heterogénea, ii) los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, ocupándose en primer lugar las

posiciones de mayor afinidad y iii) al igual que en el caso del modelo de Langmuir, en su aplicación se asume que la adsorción es de tipo físico.

## **2.5. Influencia de la naturaleza química de la disolución en la adsorción de tetraciclinas**

El estudio de la influencia del pH del medio en el proceso de adsorción de las tetraciclinas se ha llevado a cabo adicionando 0.1 g de carbón activado a matraces erlenmeyer de 100 mL de disolución de tetraciclina, de concentración 700 mg/L, a diferentes valores de pH (2-11). El pH de trabajo se obtuvo adicionando el volumen adecuado de HCl (0.1 N) y NaOH (0.1 N) a la disolución de la tetraciclina correspondiente. Una vez alcanzado el equilibrio, se determinó la concentración de tetraciclina en la disolución y la cantidad adsorbida.

El análisis del efecto de la presencia de electrolitos en el proceso de adsorción de tetraciclinas se ha realizado poniendo en contacto 100 mL de una disolución de la tetraciclina correspondiente (700 mg/L) y NaCl (concentraciones comprendidas entre 0.0001 y 1 M) con 0.1 g de carbón activado. La cantidad de tetraciclina adsorbida en cada sistema se determinó obteniendo la concentración de equilibrio.

Para estudiar la influencia de aguas con diferente composición química, se recolectaron muestras de aguas naturales (superficiales y subterráneas) de la Estación de Tratamiento de Aguas Potables (ETAP) de Motril, y de aguas residuales procedentes de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de la misma localidad granadina. Estas muestras han sido suministradas por la empresa Aguas y Servicios de la Costa Tropical de Granada. En la Tabla III.1 se presentan los resultados obtenida de la caracterización de las aguas. La concentración de carbono orgánico total (TOC) presente en el agua se ha determinado mediante un equipo Shimadzu V-CSH. Una descripción detallada acerca de la determinación de TOC se muestra en el Apartado 2.5.4 del siguiente Capítulo. La metodología utilizada para la determinación de la alcalinidad y dureza de las aguas se describe en detalle en la guía "Métodos Normalizados para el Análisis de

Aguas Potables y Residuales" de APHA-AWWA-WPCF [37]. Las aguas, una vez caracterizadas y filtradas, se han mantenido refrigeradas hasta su utilización.

**Tabla III.1.** Características químicas de las aguas naturales utilizadas.

Agua	pH	TOC <sup>a)</sup> (mg/L)	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (meq/L)	[Ca <sup>2+</sup> ] (mmol/L)	[Mg <sup>2+</sup> ] (mmol/L)	Cond. <sup>b)</sup> (μS/cm)	T <sup>c)</sup> (%)
<b>Ultrapura</b>	6.80	0.0	0.0	0.00	0.00	0.055	100
<b>Superficial</b>	8.30	14.9	6.4	1.55	1.11	688	97.4
<b>Subterránea</b>	7.45	29.7	8.8	2.53	2.18	1623	97.8
<b>Residual</b>	7.77	88.9	7.2	2.12	1.53	1578	60.1

a) Carbono orgánico total.

b) Conductividad en μSiemens·cm<sup>-1</sup> a 298K.

c) Transmittancia (%) a 254 nm.

## 2.6. Bioadsorción de tetraciclinas

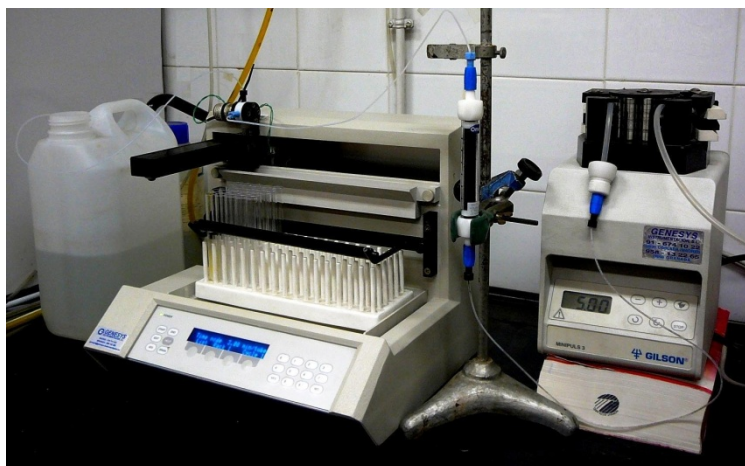
Con el fin de determinar la eficiencia de la acción combinada del carbón activado y microorganismos (bacterias) en el proceso de eliminación de las tetraciclinas, se han obtenido las isothermas de adsorción de las mismas sobre los carbones en presencia de bacterias (bioadsorción). Para ello, se ha utilizado una mezcla de microorganismos obtenidos de los efluentes secundarios provenientes de la EDAR de Aguas y Servicios de la Costa Tropical (Motril). Se agregaron 5 mL de esta agua a un matraz erlenmeyer que contenía 25 mL de una disolución de TSB (Tryptone Soy Broth) esterilizada en autoclave y tamponada a pH 7. El matraz se agitó a la temperatura de 303 K hasta que se observó turbidez en la disolución. Una vez centrifugada y lavada varias veces con agua destilada y estéril, se agregó 1 mL de esta suspensión de bacterias a cada uno de los matraces para la obtención de las isothermas de bioadsorción; estas isothermas se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para la obtención de las isothermas de adsorción (Apartado 2.4).

En las experiencias de bioadsorción de las tetraciclinas, parte de las bacterias presentes se podrán adsorber sobre el carbón activado. Por ello, con objeto de comprobar si este proceso de adsorción tuvo lugar, se han realizado fotografías mediante microscopía

electrónica de barrido (SEM) de las muestras de carbón antes y después de llevar a cabo la bioadsorción de las tetraciclinas. El equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de alta resolución LEO (Carl Zeiss), modelo GEMINI-1530, del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

## 2.7. Adsorción de tetraciclinas en régimen dinámico

Se ha estudiado, también, la adsorción de las tetraciclinas en régimen dinámico usando columnas de carbón activado. Para ello, se ha pasado una disolución de tetraciclina (20 mg/L) a través de columnas de 2 g de carbón activado, 7 cm de alto y 1 cm de diámetro, con un flujo de 1.5 mL/min (Figura III.3). Al igual que en la determinación de las isotermas, las disoluciones han sido preparadas en ausencia de cualquier compuesto controlador del pH. A diferentes períodos de tiempo, se tomaron muestras de la disolución a la salida de la columna y se determinó la concentración de tetraciclina; estas experiencias se siguieron hasta la saturación de la misma. A partir de estas experiencias, se han obtenido las curvas de rotura de las columnas de carbón y las características de las mismas [38].



**Figura III.3.** Sistema de adsorción en régimen dinámico.

En el caso de la tetraciclina, principio activo de muchos antibióticos, y a modo de ejemplo, se llevaron a cabo experiencias de depuración de aguas contaminadas en régimen dinámico usando columnas con las muestras CR2, CH, CAR y M. En todos los casos la granulometría del material utilizado está comprendida entre 0.6-1 mm.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Caracterización textural y química de los carbones activados

Previo al uso de los carbones activados, es necesario conocer sus características texturales y químicas, puesto que éstas van a determinar el comportamiento de los mismos en los diferentes procesos de eliminación de las tetraciclinas que se han estudiado en este Capítulo.

Los resultados obtenidos en la caracterización textural de los carbones activados preparados en el laboratorio a partir de lodos se ha expuesto y comentado en el Capítulo II, Tablas II.9-10 las características texturales de los dos carbones comerciales M y S se exponen en la Tabla III.2. Se puede observar que los dos carbones comerciales presentan una elevada área superficial, con valores mayores de  $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Los volúmenes de microporos determinados con  $\text{N}_2$  son muy elevados, presentando valores comprendidos entre  $0.39$  y  $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ; sin embargo, cuando estos volúmenes se determinan con  $\text{CO}_2$ , los valores obtenidos disminuyen considerablemente, lo que pone de manifiesto que estos carbones presentan una microporosidad con un tamaño de poros muy heterogéneo [7,39].

**Tabla III.2.** Características texturales de los carbones activados.

<b>Carbón activado</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	<b>W<sub>o</sub> (N<sub>2</sub>)</b> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	<b>W<sub>o</sub> (CO<sub>2</sub>)</b> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	<b>W<sub>o</sub>(N<sub>2</sub>)/ W<sub>o</sub>(CO<sub>2</sub>)</b>	<b>L<sub>o</sub>(N<sub>2</sub>)</b> (nm)	<b>L<sub>o</sub>(CO<sub>2</sub>)</b> (nm)	<b>S<sub>ext</sub></b> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	<b>V<sub>2</sub></b> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	<b>V<sub>3</sub></b> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>M</b>	1301	0.42	0.29	1.44	1.69	0.70	41.90	0.10	0.28
<b>S</b>	1225	0.39	0.29	1.34	1.02	0.70	46.90	0.04	0.48

La química superficial de los carbones es un parámetro que desempeña un papel muy importante en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos en disolución acuosa, ya que determina el tipo de interacciones que se establecen entre el adsorbato y el adsorbente. Por ello, con objeto de analizar la influencia de la química superficial de los carbones en los procesos de adsorción de las tetraciclinas, se ha llevado a cabo la caracterización de la misma. En el Capítulo II, las Tablas II.12-13 se expusieron y

comentaron las características químicas de los carbones activados preparados a partir de los lodos, en las Tablas III.3-4 se recogen los valores de las distintas características químicas de los dos carbones comerciales.

Como se observa en la Tabla III.3, los carbones activados comerciales, muestras M y S, tienen una proporción similar de C, presentando un elevado porcentaje de O (valores superiores al 7%); sin embargo, los carbones preparados a partir de lodos de depuradora (Tabla II.11 del Capítulo II) presentan un bajo grado de carbonización (%C entre 5.13 y 23.09).

**Tabla III.3.** Análisis elemental de las muestras (base seca).

<b>Carbón activado</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O<sub>dir</sub></b>
	(%)	(%)	(%)	(%)
<b>M</b>	90.50	0.50	0.70	7.40
<b>S</b>	89.70	0.30	0.20	9.80

Para concluir la caracterización de la química superficial de los carbones, se llevó a cabo la determinación del pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) y la cuantificación de sus grupos superficiales ácidos y básicos. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla II.13 (carbones procedentes de lodos) y en la Tabla III.4 (carbones comerciales). Estos valores ponen de manifiesto que se trata de carbones de naturaleza predominantemente básicos, presentando valores de pH del punto de carga cero superiores a 7.7.

**Tabla III.4.** Características químicas de los carbones activados.

<b>Carbón activado</b>	<b>Grupos Carboxílicos</b>	<b>Grupos Lactónicos</b>	<b>Grupos Fenólicos</b>	<b>Grupos Carbonilos</b>	<b>Grupos Ácidos</b>	<b>Grupos Básicos</b>	<b>pH<sub>pzc</sub></b>
	(meq/g)	(meq/g)	(meq/g)	(meq/g)	(meq/g)	(meq/g)	
<b>M</b>	0.04	1.20	1.56	0.84	0.4	0.44	7.70
<b>S</b>	0.00	0.56	2.44	0.15	0.45	1.08	9.00

En la Tabla III.5 se presentan los resultados de las calorimetrías de inmersión en agua y benceno de los carbones activados comerciales. Las entalpías de adsorción determinadas por calorimetría de inmersión de un carbón activado en agua dependen de

las interacciones con los sitios polares (ácidos o básicos), el llenado de los microporos y el mojado de la superficie externa. Así, el primer proceso es específico y corresponde a energías relativamente elevadas, mientras que los dos últimos se deben a interacciones no específicas de menor energía [40,41].

**Tabla III.5.** Resultados de la calorimetría de inmersión de los carbones activados en agua y benceno.

Carbón activado	$-\Delta H_i(\text{C}_6\text{H}_6)$		$-\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$		$1 - \left( \frac{\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})}{\Delta H_i(\text{C}_6\text{H}_6)} \right)$
	(J/g)	(mJ/m <sup>2</sup> )	(J/g)	(mJ/m <sup>2</sup> )	
M	114.3	87.8	37.2	28.6	0.67
S	136.7	111.6	48.4	39.5	0.65

Los resultados de la Tabla III.5 muestran que el valor más elevado de  $\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$  lo presenta el carbón S, el cual se caracteriza por tener un mayor contenido en oxígeno (Tabla III.3). Resultados similares han sido encontrados por diferentes investigadores; así, por ejemplo, Barton y Harrison [42] detectaron una relación lineal entre el valor de  $\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$  y el contenido en oxígeno desorbido en forma de CO y CO<sub>2</sub> del carbón activado comercial Spheron 6. Más recientemente, Bradley y col. [43] y Barton y col. [44] también encontraron una relación lineal entre la entalpía de inmersión en agua y el contenido en oxígeno superficial de carbones de diferente naturaleza.

Por otro lado, la entalpía de adsorción de la molécula apolar de benceno,  $\Delta_i H(\text{C}_6\text{H}_6)$ , no depende, tan directamente, de la naturaleza química superficial del carbón, sino, fundamentalmente, de la distribución de la porosidad del mismo [40,41]. Así, los datos obtenidos de la calorimetría con benceno muestran una relación inversa con el tamaño medio de los microporos  $L_o(\text{N}_2)$  y  $L_o(\text{CO}_2)$ .

Si se relaciona el carácter polar de la molécula de agua con el carácter apolar del benceno, se puede determinar la hidrofobicidad relativa de los carbones mediante el coeficiente de hidrofobicidad dado por la Ecuación III.9.

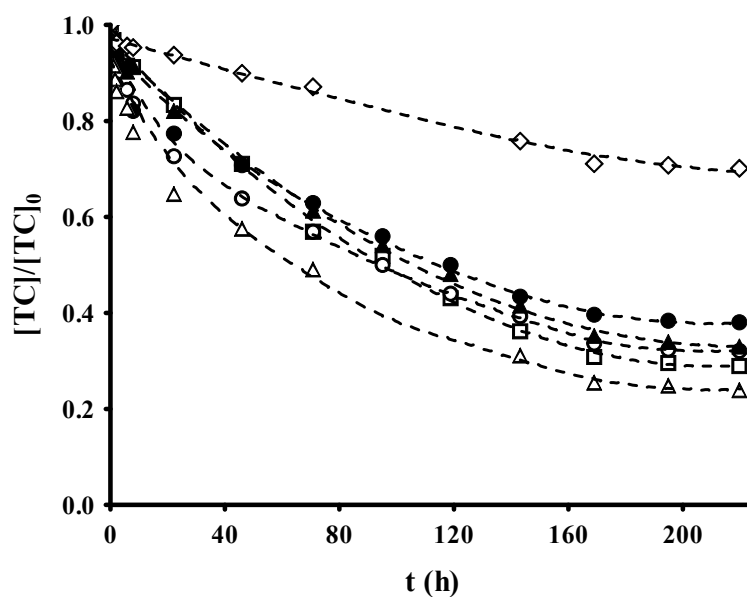
$$1 - \left( \frac{\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})}{\Delta H_i(\text{C}_6\text{H}_6)} \right) \quad \text{III.9}$$

En la Tabla III.5 se muestran los valores del coeficiente de hidrofobicidad relativa de los carbones activados. La hidrofobicidad del carbón es una característica muy importante para su uso como adsorbente en disolución acuosa puesto que potencia el proceso de adsorción de los contaminantes. La mayoría de los carbones activados son, por naturaleza, hidrofóbicos. Se observa que estos carbones tienen una hidrofobicidad intermedia-alta con valores de 0.65 (carbón S) y 0.67 (carbón M). Resulta interesante comprobar como el coeficiente de hidrofobicidad aumenta a medida que disminuye el contenido en oxígeno del carbón (Tabla III.3).

### **3.2. Cinéticas de adsorción de tetraciclinas sobre carbón activado**

#### **3.2.1. Cinéticas de adsorción de TC sobre los carbones activados preparados a partir de lodos de depuradora**

En la Figura III.4 se representan las curvas de la variación de la concentración de la tetraciclina en función del tiempo de contacto con los diferentes carbones activados preparados en nuestro laboratorio a partir de lodos. Los resultados obtenidos muestran que, independientemente del carbón usado, el equilibrio se alcanza una vez transcurridas 200 horas de contacto.



**Figura III.4.** Cinéticas de adsorción de TC sobre los carbones activados. pH= 4,  $[TC]_0= 700$  mg/L,  $T= 298$  K,  $[Carbón\ activado]= 1$  g/L. (◇), CL; (△), C2; (□), CH; (●), CAR; (▲), CR1; (○), CR2.

### 3.2.1.1. Modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden

Con el fin de cuantificar la velocidad del proceso de adsorción de la tetraciclina sobre los carbones e identificar las propiedades químicas y texturales implicadas en el mismo, se han determinado las constantes de velocidad de adsorción ( $k$ ), ajustando los datos experimentales de las cinéticas de adsorción a los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden [36] expuestos en el apartado 2.3.1.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III.6 en esta tabla se han incluido los valores de las cantidades de TC adsorbidas en el equilibrio y los correspondientes coeficientes de correlación.

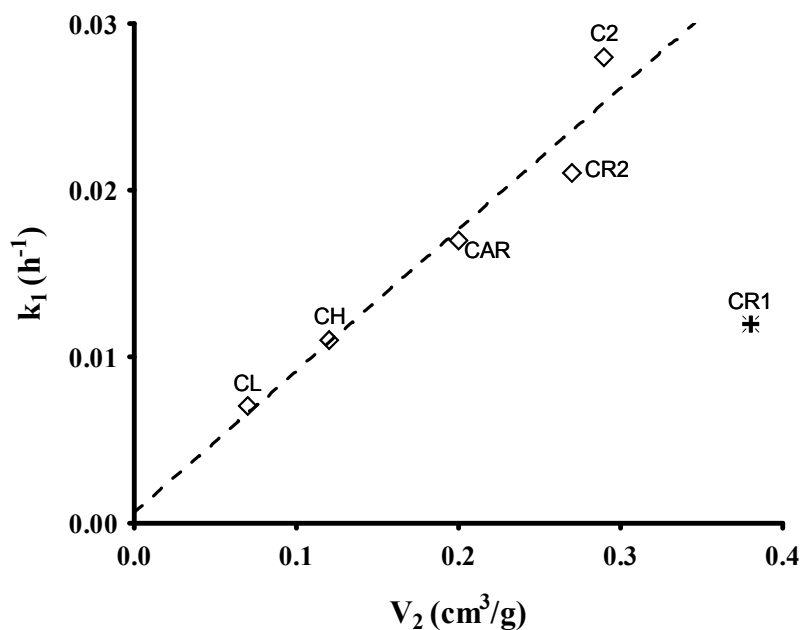
**Tabla III.6.** Constantes de velocidad de adsorción, coeficientes de correlación y cantidades de TC adsorbidas en el equilibrio obtenidas experimentalmente y mediante los modelos cinéticos de pseudo- primer y pseudo-segundo orden.

Carbón activado	$q_e$ (exp.) (mg/g)	Pseudo 1 <sup>er</sup> orden		Pseudo 2 <sup>o</sup> orden			
		$k_1 \times 10^2$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (teórico) (mg/g)	$k_2 \times 10^3$ (L·(mg/h))	$R^2$	$q_e$ (teórico) (mg/g)
CL	179.61	0.70	0.9664	246.40	0.27	0.9988	300.00
C2	462.36	2.80	0.9669	439.62	0.12	0.9855	457.81
CH	431.91	1.10	0.9958	492.03	6.84	0.9866	507.35
CAR	379.71	1.70	0.9815	386.48	4.00	0.9858	421.43
CR1	405.81	1.20	0.9917	405.71	5.05	0.9819	431.21
CR2	414.51	2.10	0.9808	447.53	8.22	0.9845	461.75

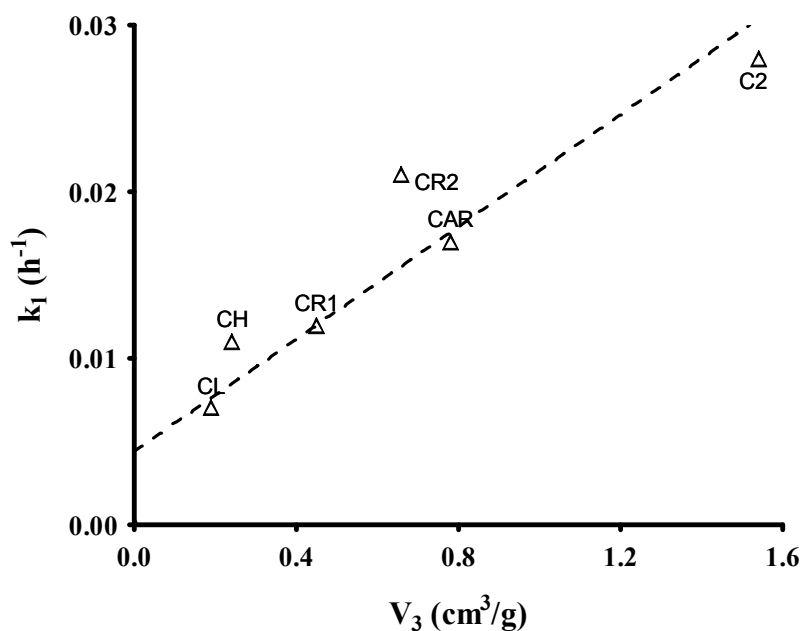
Es interesante destacar que ambos modelos cinéticos se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales de la velocidad de adsorción si se considera que, para ambos modelos, los valores del coeficiente de correlación ( $R^2$ ) son cercanos a la unidad, excepto la muestra CL. Además, si se consideran los valores del parámetro  $q_e$  (calculado teóricamente) y se comparan con los correspondientes valores de  $q_e$  (experimental), se puede observar que el modelo de pseudo-primer orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales para todos los sistemas tetraciclina-carbón.

Se han relacionado los valores de  $k_1$  y  $k_2$  (Tabla III.6) con algunas de las propiedades texturales de los correspondientes carbones activados (Tabla II.9-10 del Capítulo II). Es interesante destacar que, en general, no se ha observado una clara relación entre los valores de estas constantes de velocidad de adsorción y la mayoría de los parámetros texturales de los carbones, salvo la excepción de la tendencia a aumentar estos valores de  $k_1$  o  $k_2$  a medida que incrementa el volumen de mesoporos del carbón activado,  $V_2$ , y el volumen de macroporos,  $V_3$ , Figura III.5 y Figura III.6, respectivamente. Como era de esperar de acuerdo con el tamaño de la molécula de tetraciclina (Tabla I.3, Capítulo I), la microporosidad  $W_0$  ( $N_2$ ) del carbón (Figura III.7) parece ser un factor textural que no condiciona, en gran medida, la velocidad de adsorción de la TC en los carbones activados procedentes de lodos. Como se observa en la Figura III.5, la muestra CL es la

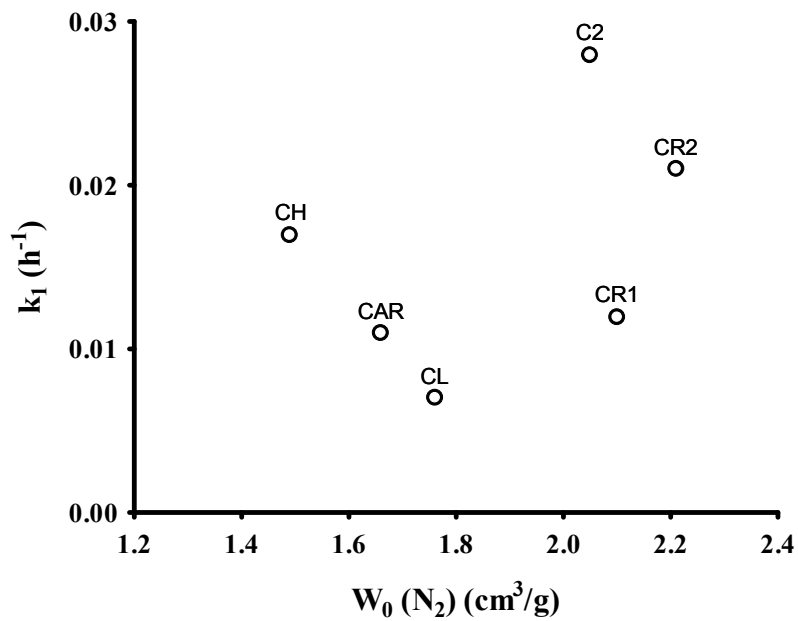
que presenta menor velocidad de adsorción de TC. Este hecho es debido a que esta muestra está constituida por lodo carbonizado. Por el contrario la muestra C2, es la que presenta mayor valor de  $k$ , de las muestras.



**Figura III.5.** Relación de la constante de velocidad de adsorción de la tetraciclina ( $k_1$ ) frente a  $V_2$  de los carbones activados procedentes de lodos.

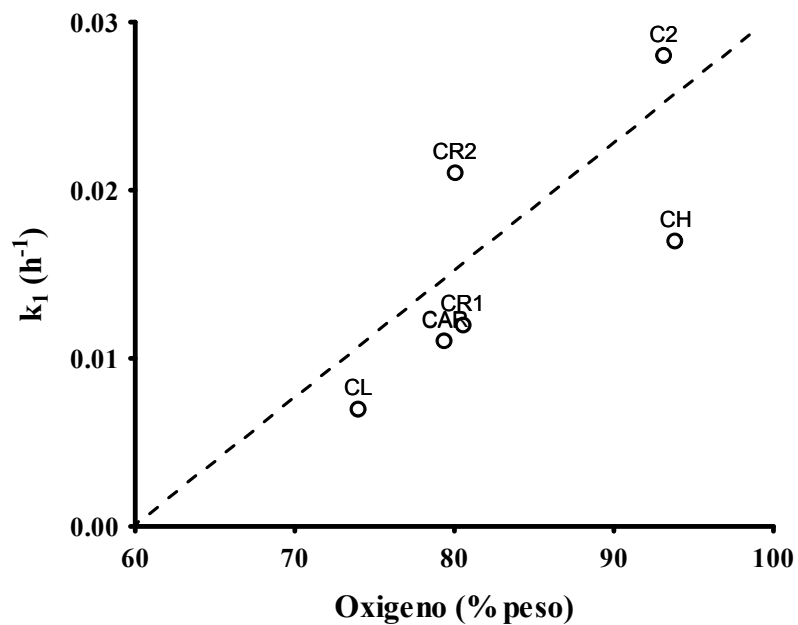


**Figura III.6.** Relación de la constante de velocidad de adsorción de la tetraciclina ( $k_1$ ) frente a al volumen de macroporos de carbones procedentes de lodos.



**Figura III.7.** Relación de la constante de velocidad de adsorción de la tetraciclina ( $k_1$ ) frente al volumen de microporosidad de los carbones procedentes de lodos.

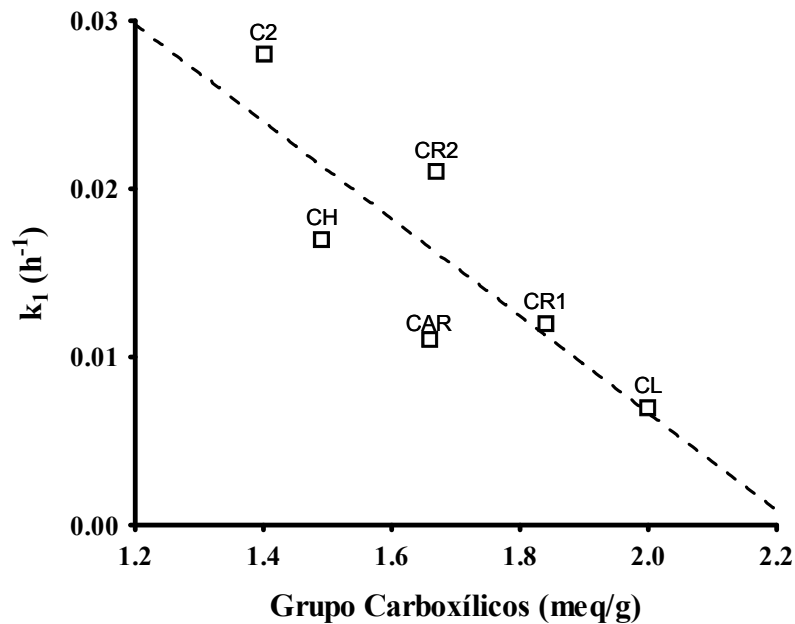
Las constantes de velocidad de adsorción de la tetraciclina se han relacionado también con las propiedades químicas superficiales de los carbones activados (Figura III.8-9).



**Figura III.8.** Relación de la constante de velocidad de adsorción de las tetraciclinas ( $k_1$ ) frente al porcentaje de oxígeno de los carbones activados procedentes de lodos.



En la Figura III.8 se observa que dichas constantes aumentan a medida que aumenta el porcentaje en oxígeno del carbón activado, al igual que ocurre al disminuir el contenido en grupos carboxílicos (Figura III.9); sin embargo, otros parámetros químicos del carbón, como el  $pH_{PZC}$  o el contenido en grupos básicos, no parecen guardar una estrecha relación con dichas constantes.



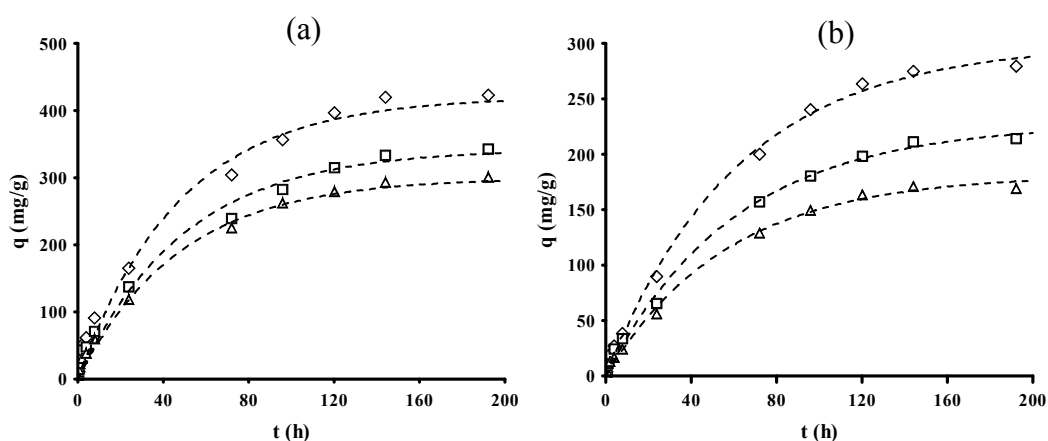
**Figura III.9.** Relación de la constante de velocidad de adsorción de las tetraciclinas ( $k_1$ ) frente a la concentración de grupos carboxílicos de los carbones activados procedentes de lodos.

Los resultados presentados en las Figuras III.8-9 muestran que la naturaleza química superficial de estos adsorbentes también juega un papel importante en la velocidad del proceso de adsorción de la tetraciclina. Así los grupos carboxílicos de estos materiales disminuyen la velocidad de adsorción puesto que, al pH de trabajo, con valores comprendidos entre 7 y 8, se establecen interacciones repulsivas entre la carga negativa de estos grupos y las moléculas de TC, las cuales se encuentran con una carga negativa como consecuencia de su desprotonación.

### 3.2.2. Cinéticas de adsorción de las tres tetraciclinas sobre carbón activado comercial

Con el fin de determinar el papel que desempeña las características químicas del adsorbato en el proceso de adsorción de las tetraciclinas sobre los carbones activados, se analizó el proceso de adsorción de las tres tetraciclinas sobre los carbones activados comerciales. Así, En las Figura III.10 a y b se representan las curvas de adsorción de las tres tetraciclinas en función del tiempo de contacto de los dos carbones activados comerciales. Se puede observar que, independientemente del carbón y tetraciclina considerados, el equilibrio se alcanza una vez transcurridas 140 horas de contacto. Además, es interesante señalar que en el carbón M la velocidad de adsorción es mayor que en el carbón S, lo cual puede ser debido a la mesoporosidad más abierta del carbón M.

Otro aspecto importante a destacar es que, independientemente del carbón considerado, el orden en la velocidad de adsorción y en la cantidad adsorbida de tetraciclinas es  $CTC < OTC < TC$ , lo que podría estar relacionado con el tamaño de estas moléculas. El cual aumenta en sentido inverso (Tabla I.3) y con los sustituyentes asociados al sistema de anillos aromáticos, cloro para CTC y oxígeno para OTC .



**Figura III.10.** Cinéticas de adsorción de las tetraciclinas sobre los carbones activados M, (a) y S, (b) .  $pH= 4$ ,  $[TCs]_0= 700$  mg/L,  $T= 298$  K,  $[Carbón\ activado]= 1$  g/L. ( $\diamond$ ), TC; ( $\square$ ), OTC; ( $\triangle$ ), CTC.

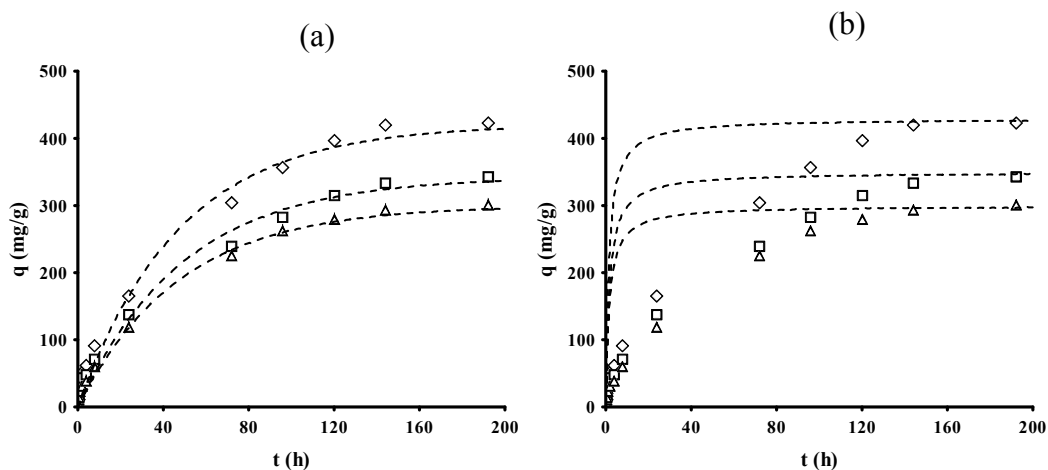
### 3.2.2.1 Modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden

En la Tabla III.7 se presentan los valores de las constantes de velocidad de adsorción ( $k_1$  y  $k_2$ ) y de cantidad de TC adsorbida en el equilibrio sobre los carbones comerciales S y M.

**Tabla III.7.** Constantes de velocidad de adsorción, coeficientes de correlación y cantidades de TCs adsorbidas en el equilibrio obtenidas experimentalmente y mediante los modelos cinéticos de pseudo- primer y pseudo- segundo orden.

TCs	Carbón activado	$q_e(\text{exp.})$ (mg/g)	Pseudo 1 <sup>er</sup> orden			Pseudo 2 <sup>o</sup> orden		
			$k_1 \times 10^2$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ teórico (mg/g)	$k_2 \times 10^3$ (L(mg/h))	$R^2$	$q_e$ teórico (mg/g)
TC	S	279.37	1.50	0.9988	299.84	0.10	0.9895	310.91
	M	372.73	2.10	0.9931	371.60	8.51	0.9936	407.25
OTC	S	213.83	1.60	0.9977	227.53	0.19	0.8186	300.00
	M	342.01	2.00	0.9916	342.47	0.82	0.9930	394.27
CTC	S	169.49	1.70	0.9980	181.55	1.61	0.9162	300.00
	M	300.55	2.10	0.9973	342.78	0.12	0.9936	324.66

Al igual que en la cinéticas de adsorción del apartado 3.1.1.1, ambos modelos cinéticos podrían ajustarse a los datos experimentales. Así, con objeto de conocer el modelo que mejor se ajusta a todos los resultados experimentales, se han comparado los datos experimentales con las curvas teóricas obtenidas a partir de las expresiones de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. De este modo, se puede determinar de forma directa si estos modelos son adecuados para predecir la velocidad de adsorción de las tetraciclinas en estos carbones activados. En la Figura III.11 se muestran, a título de ejemplo, los resultados obtenidos para la adsorción de las tres tetraciclinas sobre el carbón activado M. Los resultados obtenidos para el carbón S son similares.

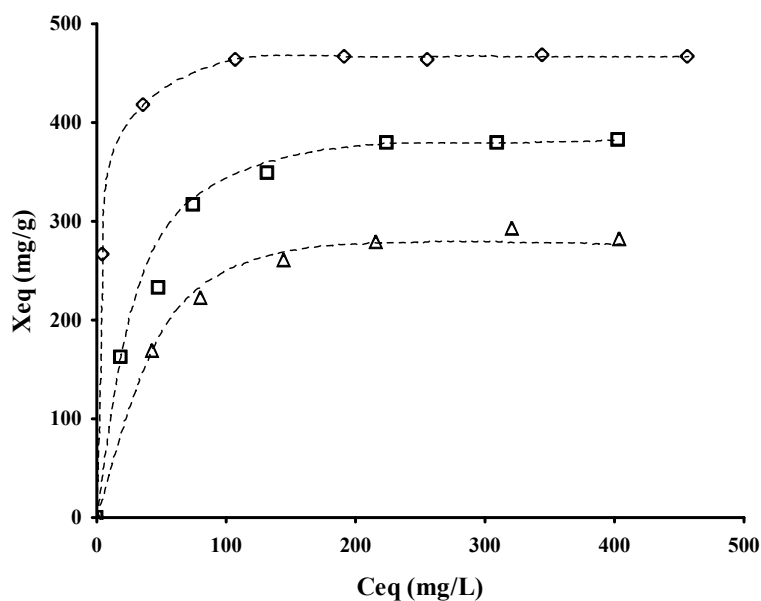


**Figura III.11.** Cinéticas de adsorción de TCs sobre el carbón activado M.  $[TCs]_0 = 700$  mg/L,  $T = 298$  K,  $[carbón] = 1$  g/L. Predicción del modelo cinético de pseudo- primer orden (a) y pseudo- segundo orden, (b). ( $\diamond$ ), TC; ( $\square$ ), OTC; ( $\triangle$ ), CTC.

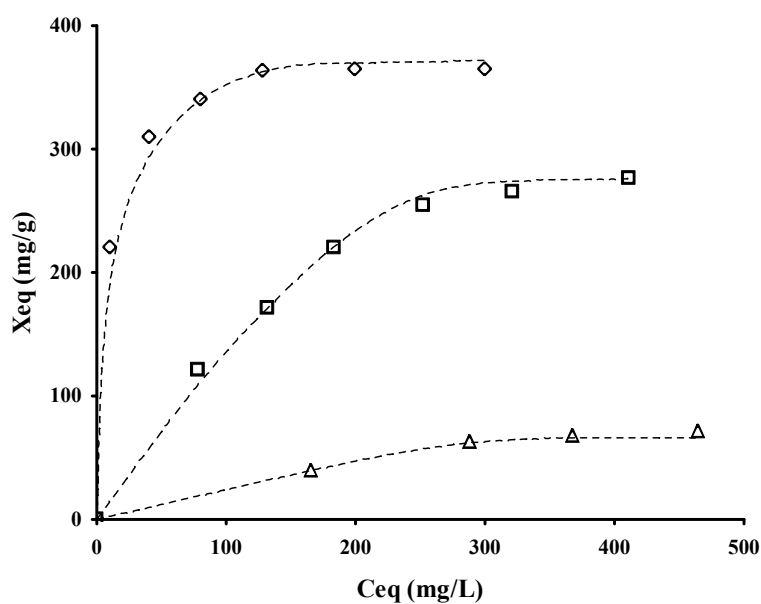
Como se observa en la Figura III.11, el modelo de pseudo-primer orden reproduce de forma más exacta los datos obtenidos experimentalmente durante la adsorción de TCs. Comparando los valores de  $K_1$  de la Tabla III.7, se puede indicar que éstos son muy similares para las tres tetraciclinas y, en los tres casos, el carbón activado M presenta un valor más alto que el carbón S, lo que pone de manifiesto que la velocidad de adsorción de las tetraciclinas es mayor en el carbón M. Este hecho podría estar relacionado con el elevado tamaño medio de microporos del carbón M. Así mientras que el carbón S presenta un  $L_0$  ( $N_2$ ) de 1.02 nm el del carbón M es de 1.69 nm.

### 3.3 Isotermas de adsorción

Con el fin de determinar las interacciones responsables del proceso de adsorción de las tetraciclinas sobre el carbón activado, así como su capacidad de adsorción, se han obtenido las isotermas de adsorción de las tres tetraciclinas en los carbones activados comerciales. Los resultados obtenidos se muestran en las Figura III.12 y Figura III.13. en estas figuras se han representado los miligramos de tetraciclina adsorbidos por gramo de carbón ( $X_{eq}$ ) frente a las concentraciones de equilibrio de cada tetraciclina en agua a 298 K ( $C_{eq}$ ).



**Figura III.12.** Isotermas de adsorción para de las tetraciclinas sobre el carbón activado M. Modelo de Langmuir. T= 298 K. (◇), TC; (□), OTC; (△), CTC.



**Figura III.13.** Isotermas de adsorción de las tetraciclinas sobre el carbón activado S. Modelo de Langmuir. T= 298 K. (◇), TC; (□), OTC; (△), CTC.

A partir de los datos de isotermas de adsorción y aplicando la ecuación de Langmuir (Ecuación III.6) se calculo la capacidad de adsorción del carbón activo, ( $X_m$ ) y la afinidad relativa adsorbato-adsorbente ( $BX_m$ ); en nuestro caso de las tetraciclinas por el carbón activado.

Los datos obtenidos al aplicar las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a las isothermas de adsorción se exponen en la Tabla III.8. Al aplicar la ecuación de Langmuir, al igual que en el caso de la ecuación de Freundlich, en todos los sistemas se han obtenido coeficientes de correlación próximos a la unidad; así, aunque ambos modelos podrían ser utilizados para explicar los resultados, el que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo de Langmuir (Figura III.12 y Figura III.13).

**Tabla III.8.** Resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich a las isothermas de adsorción de las tetraciclinas.

TCs	Carbón	Langmuir			Freundlich		
		R <sup>2</sup>	X <sub>m</sub> (mg/g)	BX <sub>m</sub> (L /g)	R <sup>2</sup>	1/n	K (mg/g) (L/ mg)
TC	S	0.9998	375.4	52.0	0.9939	0.17	178
	M	0.9999	471.1	142.0	0.9851	0.10	263
OTC	S	0.9911	252.6	6.15	0.9912	0.45	19
	M	0.9991	413.2	15.0	0.9782	0.23	100
CTC	S	0.9535	65.1	4.2	0.9939	0.52	3
	M	0.9984	309.9	10.0	0.9893	0.21	86

Los resultados presentados en la Tabla III.8 indican que, independientemente del carbón y de la tetraciclina considerada, la capacidad de adsorción de los carbones es considerablemente elevada; así, los valores de X<sub>m</sub> están comprendidos entre 471 mg/g para el sistema TC-carbón M y 65 mg/g para el sistema CTC-S. Además, es interesante destacar que en general, los valores de la afinidad relativa, BX<sub>m</sub>, son relativamente elevados, lo que indica la alta afinidad química de las tetraciclinas por los carbones. Así mismo, se observa que los correspondientes valores del coeficiente exponencial de Freundlich, 1/n, son bajos, estando comprendidos entre 0.10 y 0.52, lo que indica fuertes interacciones adsorbente-adsorbato. Todos estos resultados ponen de manifiesto

que el uso de carbones activados comerciales para eliminar TCs de las aguas es un sistema muy efectivo.

Cuando se compara la capacidad de adsorción de estos carbones (Tabla III.8), se observa que el carbón M presenta una mayor capacidad que el carbón S para adsorber las tres tetraciclinas, además su afinidad relativa con estos adsorbatos también es muy superior a la del carbón S. Por otro lado, para un mismo carbón activado, su capacidad para adsorber TCs aumenta en el orden  $CTC < OTC < TC$ .

Radovic y col. [45] han llevado a cabo una extensa revisión del estado de los estudios de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbones, llegando a la conclusión de que el mecanismo de adsorción de estos compuestos sobre carbón es, aún en la actualidad, motivo de controversia. En esta revisión se pone de manifiesto que en el proceso de adsorción de compuestos aromáticos intervienen tanto interacciones electrostáticas como interacciones dispersivas adsorbente-adsorbato. Coughlin y col. [16] sugirieron que el mecanismo de adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado está basado en el establecimiento de interacciones de dispersión entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático del compuesto orgánico y los electrones  $\pi$  de los planos grafénicos del carbón activado (interacciones  $\pi$ - $\pi$ ). Además, es interesante destacar que los resultados obtenidos por Leon y Leon y col. [12] indican que los carbones básicos ( $pH_{pzc} > 7$ ), con bajo porcentaje en oxígeno, se caracterizan por presentar un alto contenido en sitios ricos en electrones en sus planos grafénicos y bajas concentraciones de grupos de oxígeno atrayentes de electrones superficiales, lo que potencia la adsorción de compuestos aromáticos de acuerdo con el mecanismo propuesto por Coughlin [16].

Puesto que al pH de trabajo (4-5) las moléculas de TCs presentan neutralidad de carga, las interacciones electrostáticas entre la superficie de los carbones activados, cargados positivamente, y las moléculas de TCs deben de ser débiles; por lo tanto, el mecanismo de adsorción está gobernado, fundamentalmente, por interacciones dispersivas adsorbente-adsorbato. Por lo tanto, la mayor capacidad de adsorción del carbón M es debida, en parte, a su menor contenido en oxígeno y, por ende, su mayor hidrofobicidad (Tabla III.5) y su mayor densidad electrónica de los planos grafénicos.

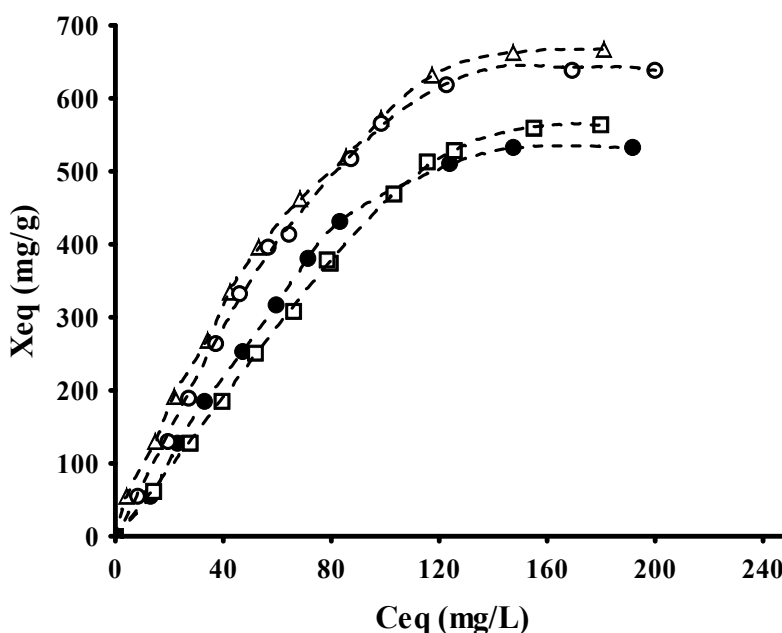
De acuerdo con lo expuesto, otro parámetro que favorece la adsorción de las TCs es la densidad electrónica del anillo aromático, puesto que ésta potencia las interacciones dispersivas  $\pi$ - $\pi$  adsorbato-adsorbente, anteriormente mencionadas. Por lo tanto, considerando la composición química de las TCs y el poder activante/desactivante electrónico de los grupos funcionales presentes en cada una de ellas, la densidad electrónica del anillo aromático disminuye en el orden TC>OTC>CTC, el cual coincide con el encontrado para la capacidad de adsorción de estas tetraciclinas. Todos estos resultados ponen de manifiesto que el proceso de adsorción viene gobernado, principalmente, por dichas interacciones dispersivas. Adicionalmente, el establecimiento de enlaces de hidrógeno entre los grupos fenólicos de las TCs y los grupos oxigenados del carbón, también debe de contribuir a la elevada adsorción que presentan estos contaminantes.

Otro aspecto a tener en cuenta en los procesos de adsorción es la accesibilidad del adsorbato a la superficie del carbón activado, la cual viene determinado por el tamaño de las moléculas de adsorbato y las dimensiones de los poros del carbón. Así la mayor capacidad de adsorción del carbón M se debe, en parte, al mayor tamaño medio de sus microporos y mayor volumen de mesoporos (Tabla III.2), que hace que las tetraciclinas tengan mayor accesibilidad al interior de sus poros, presentando una fracción de superficie efectiva en el proceso de adsorción más elevada que el carbón S. Como se comentó anteriormente, cuando se compara la capacidad de adsorción de los carbones para cada una de las tetraciclinas se observa que disminuye en el orden TC>OTC>CTC. Estos resultados están relacionados, en cierta medida, con el tamaño de las moléculas de tetraciclinas (Tabla I.3 del Capítulo I) y, por lo tanto, con la accesibilidad de las mismas al interior de la porosidad del carbón. Así, el de mayor tamaño, CTC, es el que menos se adsorbe, y el de menor tamaño, TC, es el que presenta una mayor accesibilidad a la superficie del carbón y, en consecuencia, una mayor adsorción.

Con el fin de comparar el comportamiento de los carbones activados obtenidos a partir de lodos con el de los carbones comerciales en los procesos de adsorción de tetraciclinas, se han obtenido las correspondientes isothermas de adsorción de tetraciclina. En la Figura III.14 se representan, las isothermas de adsorción de la



tetraciclina sobre los distintos materiales de carbones preparados de lodos (C2, CH, CAR y CR2).



**Figura III.14.** Isotermas de adsorción de TC sobre los carbones activados. (Δ), C2; (○), CR2; (□), CH; (●), CAR.

Los resultados obtenidos en el Capítulo II mostraron que el proceso de activación química incrementa considerablemente la capacidad de adsorción del lodo biológico, mientras que la adición de cualquier agente aglomerante (ácido húmico, resina fenólica o suelo arcilloso), previo al proceso de activación química del material de partida, reduce ligeramente dicha capacidad, aunque, sin embargo, su adición mejora su resistencia mecánica, permitiendo obtener estos materiales en forma de gránulos de gran tamaño, incrementado, con ello, su aplicabilidad tecnológica y su comercialización.

Los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción se presentan en la Tabla III.9, donde se observa que estos nuevos materiales de carbón, presentan una capacidad de adsorción muy elevada, llegando a alcanzar un valor de 672 mg/g para la muestra C2, siendo esta muy superior, a la correspondiente a los carbones activados comerciales. Teniendo en cuenta la baja área superficial de estos materiales y su bajo contenido en C, esta gran capacidad de adsorción frente a la TC sólo se puede explicar considerando la formación de complejos entre la TC y los elementos metálicos

presentes en estas muestras (Tabla II.11). la formación de compuestos de coordinación tipo quelato entre la TC y los elementos metálicos es un aspecto muy estudiado en bibliografía [29-31,46]. Así, una propiedad química característica de las tetraciclinas es su capacidad para formar quelatos insolubles a pH neutro con ciertos iones metálicos, tales como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , entre otros [46-50]. Por lo tanto, la presencia de estos cationes metálicos en nuestros adsorbentes (Tabla II.12) justifica la gran capacidad de adsorción de estos materiales. El tipo de isothermas presentadas en la Figura III.14 pone de manifiesto la formación de este tipo de compuestos puesto que existe linealidad entre la cantidad adsorbida y la concentración de TC en el equilibrio. Todos estos resultados indican que los materiales adsorbentes preparados a partir de lodos de depuradora pueden ser usados con gran eficiencia para depurar aguas contaminadas con tetraciclinas, lo cual podría contribuir al mejor aprovechamiento de estos residuos medioambientales.

**Tabla III.9.** Resultados obtenidos al aplicar ecuaciones de Langmuir y Freundlich a las isothermas de adsorción de TC sobre adsorbentes obtenidos a partir de lodos.

Carbón	Langmuir			Freundlich		
	R <sup>2</sup>	X <sub>m</sub> (mg/g)	BX <sub>m</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	1/n	K (mg/g) (L/mg)
<b>C2</b>	0.9988	672.0	10.96	0.9972	0.71	21.7
<b>CR2</b>	0.9898	593.4	7.64	0.9942	0.82	13.4
<b>CH</b>	0.9966	553.3	6.23	0.9970	0.90	6.8
<b>CAR</b>	0.9979	512.1	4.70	0.9983	0.98	5.7

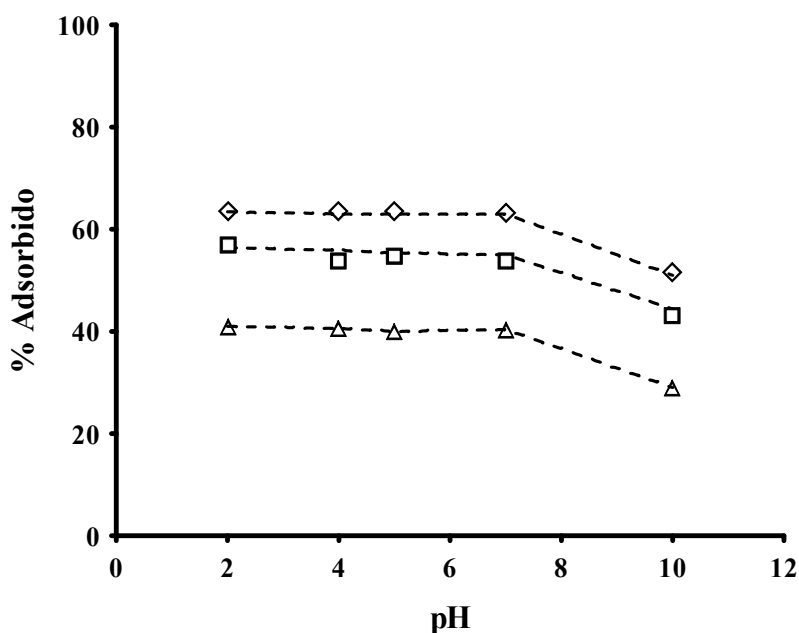
### 3.4. Influencia de las variables operacionales en el proceso de adsorción de tetraciclinas sobre carbón activado

A continuación, se muestran los resultados obtenidos al estudiar la influencia de las variables operacionales de gran importancia en los procesos de adsorción en fase acuosa

como son el pH y la fuerza iónica del medio en el proceso de adsorción de tetraciclinas sobre los carbones activados comerciales. Así estos resultados son de gran interés para confirmar el mecanismo de adsorción propuesto, así como para prever la eficiencia de este tratamiento a gran escala.

### 3.4.1. Influencia del pH de la disolución

En la Figura III.15 se muestra, a modo de ejemplo, la influencia del pH de la disolución en el proceso de adsorción de las tetraciclinas sobre el carbón activado M. Se observa una región comprendida entre pH 2 y 7 donde la cantidad adsorbida permanece constante. Sin embargo, a pH superior a 7 se produce una disminución en la adsorción a medida que se aumenta pH de la disolución. Este comportamiento se repite en las tres tetraciclinas, estudiadas manteniéndose el orden de adsorción  $TC > OTC > CTC$  observado en la cinéticas e isotermas descritas anteriormente. Un comportamiento similar se ha detectado en el caso del carbón S, con la diferencia de que en este sistema el descenso en la adsorción se produce a un pH próximo a 9.

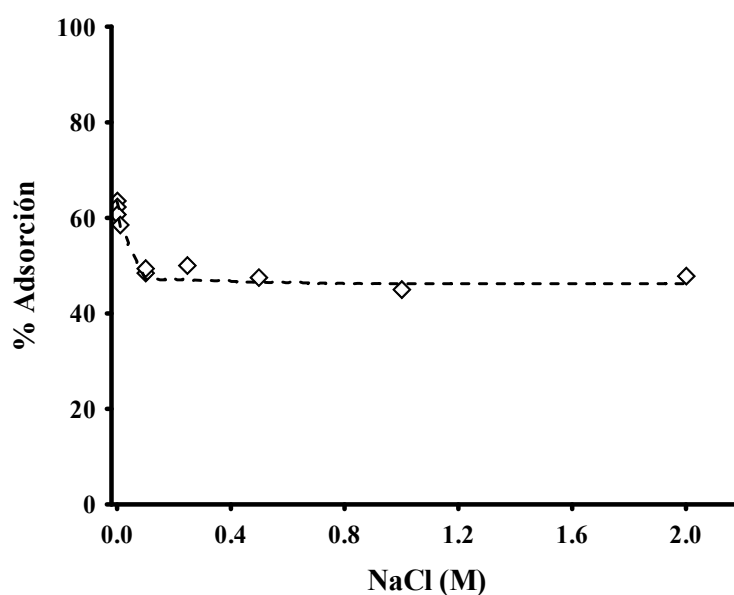


**Figura III.15.** Cantidad de tetraciclinas adsorbidas sobre Merck en función del pH del medio.  $T = 298 \text{ K}$ .  $[M] = 1 \text{ g/L}$ .  $[TCs]_0 = 700 \text{ mg/L}$ . ( $\diamond$ ), TC; ( $\square$ ), OTC.; ( $\triangle$ ), CTC.

El comportamiento expuesto en la Figura III.15 se debe a la progresiva ionización de los grupos oxigenados superficiales del carbón activado a medida que aumenta el pH de la disolución, lo cual produce un incremento en la densidad de carga negativa superficial, del mismo, con la siguiente consiguiente reducción en la adsorción ya que se establecen interacciones electrostáticas repulsivas entre la superficie del carbón, cargada negativamente a valores de pH superiores a su  $pH_{pzc}$  (Tabla III.4) y las moléculas de tetraciclinas cargadas negativamente para valores de pH superiores a sus valores de  $pK_{a2}$  (Tabla I.3). Estos resultados indican que, dependiendo del pH del medio, las interacciones electrostáticas también juegan un papel importante en estos procesos de adsorción

### 3.4.2 Influencia de la fuerza iónica del medio

Con el fin de profundizar en el análisis de las interacciones implicadas en el proceso de adsorción de las tetraciclinas en el carbón activado se ha realizado un estudio de la influencia de la fuerza iónica de la disolución en dicho proceso. En la Figura III.16 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la adsorción de la TC sobre el carbón M en presencia de concentraciones crecientes de NaCl.



**Figura III.16.** Adsorción de tetraciclina sobre el carbón M en función de la fuerza iónica del medio. pH 7, T 298 K.  $[M]=1$  g/L.  $[TCs]_0=700$  mg/L. ( $\diamond$ ), TC.

La fuerza iónica puede afectar al proceso de adsorción de contaminantes sobre carbones activados, así, de acuerdo con los resultados obtenidos por López- Ramón [51], la presencia de electrolitos en disolución puede modificar la fortaleza de las interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente. Estas interacciones, tanto si son atractivas como repulsivas, pueden ser incrementadas o reducidas variando la fuerza iónica de la disolución.

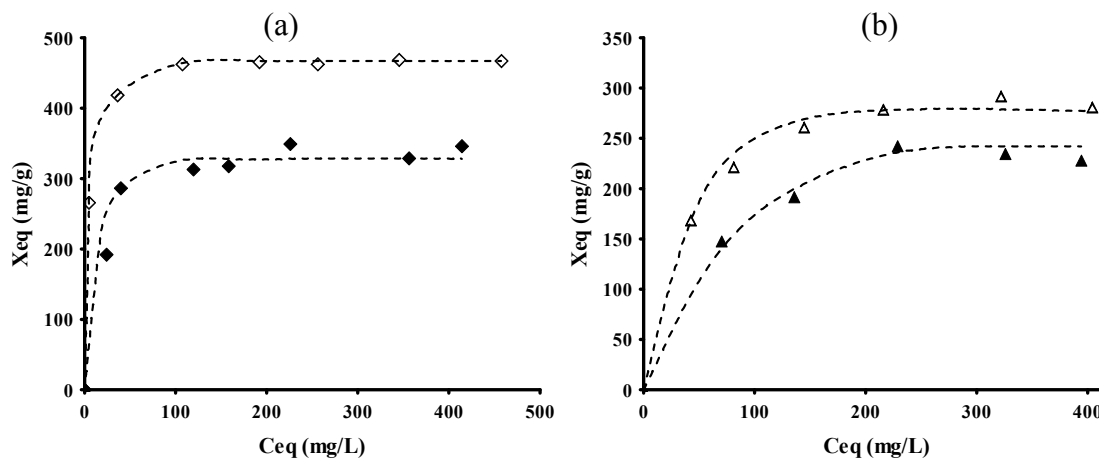
En la Figura III.6 se puede observar que, al aumentar la concentración de NaCl en el medio de 0.0 a 0.1 molar, el porcentaje de adsorción se reduce en, aproximadamente, un 20%, permaneciendo constante al continuar aumentando la concentración de NaCl. Estos resultados se pueden explicar considerando que el pH de trabajo, 7, las interacciones electrostáticas entre la superficie del carbón y el adsorbato son atractivas, ya que el carbón se encuentra cargado positivamente, mientras que las tetraciclinas se encuentran parcialmente ionizadas; por ello, al aumentar la fuerza iónica se produce una disminución de la capacidad de adsorción debido a un posible efecto de apantallamiento de la carga superficial del carbón producido por el NaCl adicionado, al situarse iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  entre el carbón y la tetraciclina, reduciendo las interacciones electrostáticas atractivas entre la superficie del carbón y la fracción de tetraciclinas ionizadas. .

### **3.5. Influencia de la presencia de microorganismos en la adsorción de tetraciclinas sobre carbón activado**

La presencia de microorganismos en las aguas naturales y residuales puede condicionar considerablemente la eficacia del carbón activado como agente depurativo, ello es debido al hecho de que los microorganismos se pueden adsorber en el carbón durante el tratamiento del agua dando lugar a la formación de colonias de bacterias, con la consiguiente modificación de las características texturales y químicas de la superficie del carbón [52-55].

Con objeto de analizar este aspecto en nuestros sistemas, se han obtenido las isotermas de adsorción de TC y CTC sobre el carbón M en presencia de bacterias procedentes de

una planta depuradora de aguas residuales. En la Figura III.17 se muestran las isotermas de adsorción/bioadsorción de TC y CTC sobre el carbón M en presencia y ausencia de microorganismos. Los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a estas isotermas se presentan en la Tabla III.10.



**Figura III.17.** Isothermas de adsorción del TC (a) y CTC (b) sobre el carbón M en presencia ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) y ausencia ( $\diamond, \triangle$ ) de microorganismos. pH 7, T 298 K.  $[M]=1$  g/L.

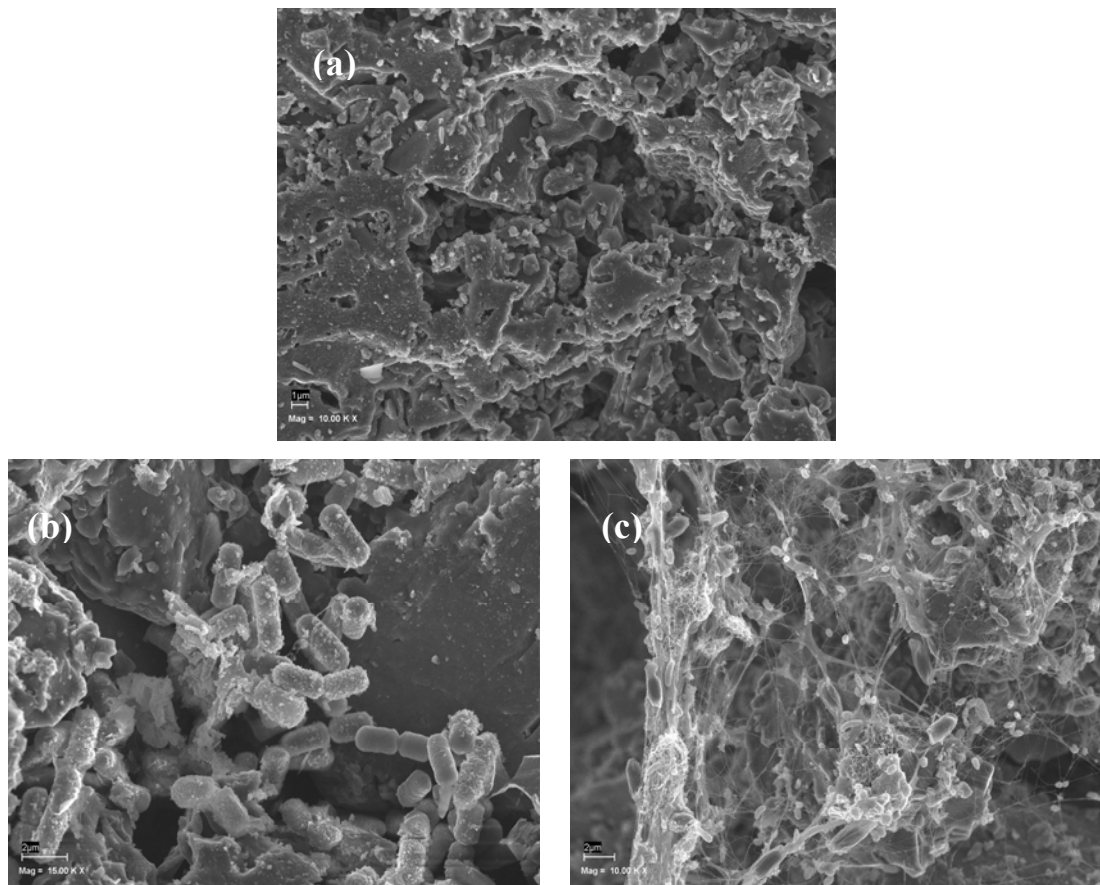
**Tabla III.10.** Resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de TC y CTC sobre el carbón Merck en presencia y ausencia de microorganismos.

Tetraciclina	M			
	Con bacterias		Sin bacterias	
	$X_m$ (mg/g)	$BX_m$ (L/g)	$X_m$ (mg/g)	$BX_m$ (L/g)
TC	353.33	24.36	471.18	142.17
CTC	261.42	6.15	309.99	10.22

El efecto que produce la adsorción de bacterias sobre las propiedades químicas y texturales del carbón activado ha sido estudiado en algunos artículos publicados previamente por nuestro grupo de investigación [54,55]. Así, los resultados obtenidos mostraron que la adsorción de bacterias produce i) una disminución en el valor del área superficial, debido al bloqueo de los poros, y ii) una reducción en el valor del  $pH_{PZC}$ , incrementando la densidad de carga negativa superficial del carbón activado. Además,

debido a que las paredes externas de las bacterias están compuestas por fosfolípidos [56], la adsorción de las mismas sobre el carbón activado (Figura III.17) incrementa la hidrofobicidad de la superficie del carbón.

Los resultados presentados en la Tabla III.10 muestran que la presencia de microorganismos durante el proceso de adsorción de las dos tetraciclinas i) disminuye la capacidad de adsorción del carbón activado y ii) los valores de la afinidad relativa adsorbato-adsorbente ( $BX_m$ ) se ven reducidos, aproximadamente, en un 30 y 80 %. Este comportamiento puede ser debido a dos factores: i) incremento de las repulsiones electrostáticas entre la fracción de tetraciclina ionizada y la superficie del carbón activado, ambos cargados negativamente al pH de trabajo, y ii) la aparición de exopolímeros (EPS) liberados por las bacterias al encontrarse en presencia de la tetraciclina (Figura III.18c).



**Figura III.18.** Fotografías SEM del carbón M antes y después de llevar a cabo la bioadsorción de TC. a) Carbón M; b) Carbón M + bacterias; c) Carbón M + bacterias + TC.

Los EPS están constituidos principalmente por lípidos y carbohidratos que forman una biopelícula, como se aprecia claramente en la Figura III.18, que reduce el área superficial del carbón activado accesible a la tetraciclina, y, con ello, la cantidad adsorbida

### 3.6. Influencia de la matriz química del agua en el proceso de adsorción de las tetraciclinas

Con objeto de aproximar estos sistemas de adsorción a la situación real, se han realizado estudios, usando aguas superficiales y subterráneas del proceso de adsorción de la tetraciclina sobre el carbón M. En la Tabla III.1 se presentaron las características químicas de estas aguas. Se observa que el agua superficial presenta elevadas concentraciones de iones calcio y magnesio, así como el agua subterránea que, además, presenta un alto grado de mineralización, alta conductividad eléctrica y alta dureza.

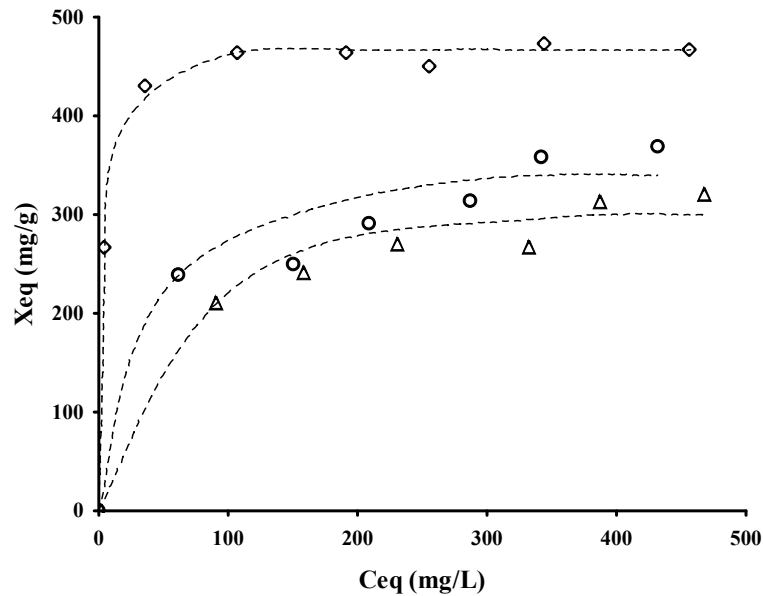
**Tabla III.11.** Resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción de TC sobre el carbón M en diferentes del tipos de agua.

Agua	Langmuir		
	R <sup>2</sup>	X <sub>m</sub> (mg/g)	BX <sub>m</sub> (L/g)
Ultrapura	0.9999	471.18	142.17
Superficial	0.9885	364.87	4.51
Subterránea	0.9997	369.23	11.26

En la Figura III.19 se presentan las isothermas de adsorción de tetraciclina sobre el carbón M para las diferentes aguas naturales. En el caso de las aguas residuales, no fue posible obtener la isoterma de adsorción puesto que los resultados experimentales obtenidos no son reproducibles, posiblemente a la reactividad de la TC con algunas de



las especies presentes en dichas aguas. Los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a estas isotermas se exponen en la Tabla III.11.



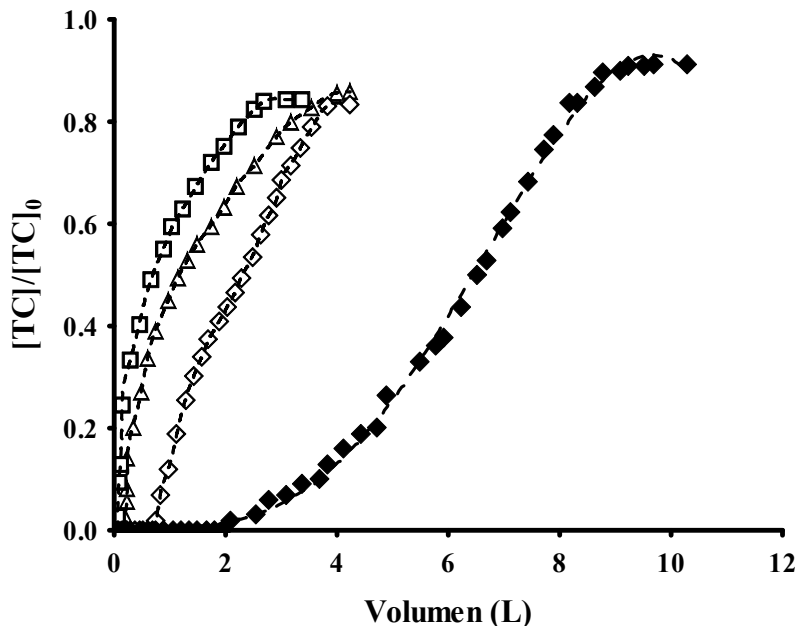
**Figura III.19.** Isotermas de adsorción de TC sobre el carbón M en diferentes tipos de aguas.  $T=298$  K. ( $\diamond$ ), agua ultrapura; ( $\circ$ ), agua superficial; ( $\Delta$ ), agua subterránea.

En la Figura III.19 y Tabla III.11 se observa una disminución en la adsorción de la tetraciclina cuando el proceso se lleva a cabo en las aguas naturales estudiadas, debido: i) a que existe competencia en la adsorción sobre el carbón entre la materia orgánica disuelta que poseen las aguas naturales y la TC, reduciendo el número de centros activos superficiales disponibles para la adsorción de las moléculas de TC, y ii) al apantallamiento de las interacciones electrostáticas atractivas que se pueden establecer entre la superficie del carbón (cargada positivamente al pH de trabajo) y la tetraciclina (cargada negativamente) por parte de los iones presentes en estas aguas naturales.

Los resultados obtenidos indican que la eficiencia depurativa del carbón activado se ve reducida al llevar a cabo el proceso de adsorción en aguas naturales, si bien, la capacidad de adsorción observada es muy alta (alrededor de 365 mg/g), confirmando que el carbón activado es una alternativa depurativa muy interesante para la eliminación de tetraciclinas de las aguas.

### 3.7. Adsorción de tetraciclina en régimen dinámico. Influencia de las características químicas de las agua

Con el fin de determinar la aplicabilidad de los diferentes materiales de carbón preparados a partir de lodos en el proceso de eliminación de tetraciclinas de las aguas, se llevaron a cabo estudios de adsorción de la tetraciclina en régimen dinámico, mediante el uso de las columnas indicadas en el apartado 2.7, con las muestras CR2, CH, CAR y M (las tres primeras obtenidas en laboratorio y la última el carbón comercial). Estas tres muestras son las únicas muestras procedentes de lodos que presentan las propiedades mecánicas adecuadas para poder ser utilizadas en este tipo de tratamientos. Para llevar a cabo estas experiencias, se ha elegido la tetraciclina como modelo ya que es la más representativa de los antibióticos del grupo de las tetraciclinas que se administran a animales y seres humanos y, además, presenta la adsorción más alta sobre los carbones activados. En la Figura III.20 se representan las curvas de rotura de las columnas para el proceso de adsorción de la tetraciclina sobre las muestras CR2, CH, CA y M.



**Figura III.20.** Curvas de rotura de las columnas correspondientes a la adsorción de tetraciclina sobre los carbones activados. T 25°C, pH 7,  $[TC]_0 = 20$  mg/L. (◆), M; (◇), CR2; (Δ), CAR; (□), CH.

Con respecto a las muestras preparadas en el laboratorio, se observa que la muestra de carbón obtenida a partir de lodos, en presencia de una resina fenólica, CR2, permite tratar un mayor volumen de agua contaminada con tetraciclina que las muestras obtenidas en presencia de materia húmica (CH) o suelo arcilloso (CAR). Sin embargo, el volumen de agua tratado por la columna de carbón comercial M es alrededor de tres veces mayor que el volumen tratado por la muestra CR2.

A partir de las curvas de rotura de las columnas, y siguiendo el método descrito en bibliografía [38,57], se han determinado los valores de las características de las columnas que se exponen en la Tabla III.12. En ella, se observa que la cantidad de TC adsorbida en el punto de rotura de las columnas ( $X_{0.02}$ ) es muy bajo, principalmente en las muestras procedentes de los lodos. Así llama la atención la gran reducción en la capacidad de adsorción de las muestras CR2, CAR y CH al llevar a cabo el estudio de adsorción en régimen dinámico; este hecho indica que durante el proceso de adsorción en régimen dinámico se acentúan los problemas difusionales de las moléculas de tetraciclina en la superficie del carbón.

**Tabla III.12.** Características de las columnas de adsorción estudiadas.

<b>Carbón</b>	$X_{0.02}$ <sup>a)</sup> (mg/g)	$X_{0.80}$ <sup>b)</sup> (mg/g)	$V_{0.02}$ <sup>c)</sup> (L)	$\Phi$ <sup>d)</sup>	$H_{MTZ}$ <sup>e)</sup> (cm)	$Gu$ <sup>f)</sup> (%)
<b>CH</b>	0.7	21	0.07	0.32	18.59	19.93
<b>CR2</b>	7.5	28	0.75	0.54	8.01	39.24
<b>CAR</b>	2.0	29	0.21	0.43	12.80	20.55
<b>M</b>	21.0	60	2.10	0.65	6.53	44.97

a)  $X_{0.02}$ : Cantidad de TC adsorbida en el punto de rotura de la columna.

b)  $X_{0.80}$ : Cantidad adsorbida en la columna cuando la concentración de TC en el efluente es el 80% de la concentración inicial.

c)  $V_{0.02}$ : Volumen tratado en el punto de rotura de la columna.

d)  $\Phi$ : Capacidad fraccional de la zona de transferencia de masa.

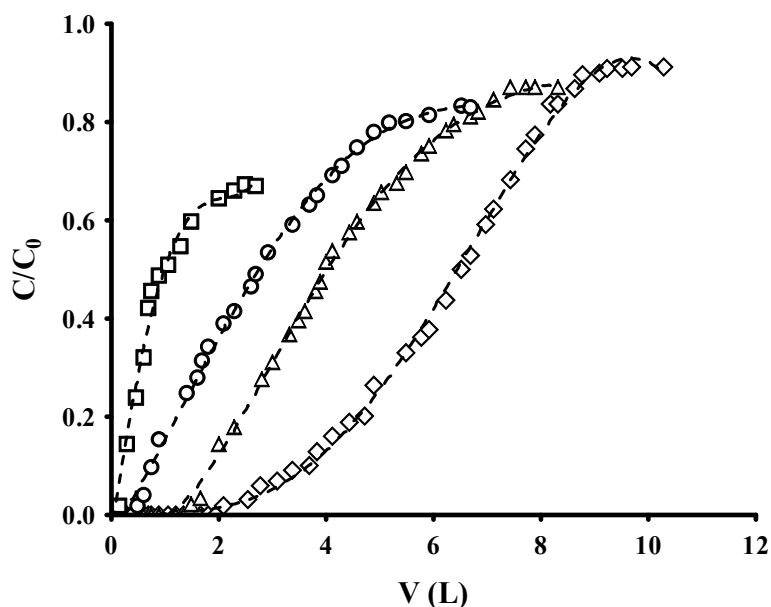
e)  $H_{MTZ}$ : Altura de la zona de transferencia de masa

f)  $Gu$ : Grado de utilidad de la columna

La cantidad adsorbida en el punto de rotura de la columna es más elevada para el carbón activado aglomerado con resina fenólica que para el resto de muestras obtenidas con los

diferentes agentes aglomerantes. Además, la altura de la zona de transferencia de masa de esta columna de CR2 es más pequeña y su grado de utilidad más elevado, lo que indica que es la columna más efectiva de las muestras de lodos para eliminar TC del agua, sin embargo, cabe destacar que estos materiales procedentes de lodos no son apropiados para ser usados en procesos de adsorción en columna debido, fundamentalmente, a su baja capacidad para la compactación. Así, de acuerdo con los resultados obtenidos, se puede indicar que dichos materiales se pueden usar, principalmente, en procesos de adsorción en régimen estático.

Para estudiar la adsorción de las tetraciclinas en régimen dinámico, se han usado columnas de carbón activado M y aguas de distinta composición química. Con objeto de aproximar las experiencias, lo más posible, a una situación hipotética real, se han realizado estudios con aguas superficiales, subterráneas y residuales. En la Figura III.21 se presentan, las curvas de rotura para la adsorción de TC en columnas de carbón activado M y usando las aguas descritas en la Tabla III.1. A partir de estas curvas de rotura, se han determinado los valores de las diferentes características de las columnas que se exponen en la Tabla III.13.



**Figura III.21.** Curvas de rotura de TC sobre el carbón M en función del tipo de aguas.  $T = 298 \text{ K}$ . ( $\diamond$ ), agua ultrapura; ( $\circ$ ), agua superficial; ( $\triangle$ ), agua subterránea; ( $\square$ ), agua residual.  $[TC]_0 = 20 \text{ mg/L}$ .

**Tabla III.13.** Características de las columnas de carbón M en la adsorción de TC en función del tipo de aguas utilizadas.

<b>Agua</b>	<b>X<sub>0.02</sub><sup>a)</sup></b> (mg/g)	<b>X<sub>0.80</sub><sup>b)</sup></b> (mg/g)	<b>V<sub>0.02</sub><sup>c)</sup></b> (L)	<b>Φ<sup>d)</sup></b>	<b>H<sub>MTZ</sub><sup>e)</sup></b> (cm)	<b>Gu<sup>f)</sup></b> (%)
<b>Ultrapura</b>	21	60	2.10	0.65	6.53	44.97
<b>Superficial</b>	5	49	0.50	0.45	10.87	22.03
<b>Subterránea</b>	15	51	1.50	0.50	8.26	37.46
<b>Residual</b>	2	26	0.20	0.41	11.91	19.43

a) X<sub>0.02</sub>: Cantidad de TC adsorbida en el punto de rotura de la columna.

b) X<sub>0.80</sub>: Cantidad adsorbida en la columna cuando la concentración de TC en el efluente es el 80% de la concentración inicial.

c) V<sub>0.02</sub>: Volumen tratado en el punto de rotura de la columna.

d) Φ: Capacidad fraccional de la zona de transferencia de masa.

e) H<sub>MTZ</sub>: Altura de la zona de transferencia de masa

f) Gu: Grado de utilidad de la columna

Los resultados obtenidos muestran que, independientemente del tipo de agua considerada, la cantidad adsorbida en el punto de rotura de la columna (X<sub>0.02</sub>) es muy inferior a la capacidad de adsorción determinada en régimen estático (Tabla III.11). Estos resultados indican que en el proceso de adsorción en régimen dinámico es menos eficiente que en régimen estático debido a los problemas de difusión de TC hacia el interior de los poros del carbón y al menor tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente.

Es interesante destacar las diferencias observadas en los valores de las distintas características de las columnas en función del tipo de agua considerada. Así, en Tabla III.13 se puede observar que para el caso de las aguas superficiales y, sobre todo para las residuales, los valores de los parámetros V<sub>0.02</sub>, X<sub>0.02</sub> y el grado de utilidad de la columna (Gu) son menores que en el caso de agua ultrapura, mientras que la altura de la zona de transferencia de masa es mayor, debido a que la adsorción de la materia orgánica presentes en estas aguas sobre la superficie del carbón provocar cierto bloqueo de su porosidad y, por lo tanto, una reducción del área superficial disponible para la adsorción de las moléculas de TC, lo que conlleva una drástica disminución en la eficacia del proceso depurativo en estas aguas naturales. Esta disminución en la eficacia se ve acentuada al establecerse cierta competitividad entre la materia orgánica del medio

y las moléculas de TC por los sitios de adsorción de la superficie del carbón, lo que está de acuerdo con la bibliografía encontrada [58,59].

#### 4. CONCLUSIONES

Al estudiar la velocidad de adsorción de las tetraciclinas sobre los carbones activados, se observa que en todos los casos se alcanzó el equilibrio de adsorción una vez transcurridas 200 horas de contacto. Tras aplicar los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, se ha podido comprobar que todos los sistemas se ajustan perfectamente al modelo cinético de pseudo- primer orden.

En el caso de los carbones activados procedentes de lodos, la velocidad de adsorción de la tetraciclina aumenta con el volumen de meso y macroporos, así como con el porcentaje de oxígeno de las muestras. La capacidad de estos materiales para adsorber tetraciclina es muy elevada, siendo mayor que la correspondiente a los carbones activados comerciales. Esta elevada capacidad de adsorción (512-672 mg/g) se justifica considerando la gran tendencia que presenta la tetraciclina para formar iones complejos con algunos de los iones metálicos presentes en dichos materiales.

La velocidad de adsorción y la cantidad adsorbida de tetraciclinas aumentan en el orden clorotetraciclina < oxitetraciclina < tetraciclina, lo que está relacionado con el tamaño de estas moléculas, el cual aumenta en sentido inverso.

Los carbones activados comerciales estudiados presentan una elevada capacidad para adsorber tetraciclinas (65-471 mg/g). Al pH al que se han obtenido las isothermas de adsorción (4-5), la capacidad de los carbones para adsorber tetraciclina está directamente relacionada con la densidad de electrones  $\pi$  deslocalizados en las capas grafénicas del carbón y la densidad electrónica del anillo aromático de la tetraciclina, lo que indica que las interacciones que gobiernan el proceso de adsorción son de tipo dispersivo entre dichos sistemas de electrones  $\pi$ , de modo que la presencia de grupos

desactivantes de electrones, tanto en el carbón activado como en la tetraciclina, desfavorece el proceso de adsorción.

El pH del medio y la presencia de electrolitos afectan considerablemente a la adsorción de tetraciclina sobre el carbón activado comercial. Estos resultados indican que las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato también desempeñan un papel importante en los procesos de adsorción de las tetraciclinas cuando éstos se llevan a cabo a valores de pH que producen la desprotonación de las tetraciclinas.

La presencia de bacterias durante el proceso de adsorción de las tetraciclinas disminuye la adsorción/bioadsorción de las mismas sobre el carbón activado comercial, debilitando las interacciones entre el adsorbato y la biopelícula formada sobre la superficie del carbón. Estos resultados se justifican debido a la formación de exopolímeros liberados por las bacterias al encontrarse en presencia de tetraciclina.

Los resultados obtenidos al llevar a cabo el proceso de adsorción en régimen dinámico muestran que la capacidad adsorptiva del carbón activado disminuye, considerablemente, con respecto al régimen estático, debido a los problemas de difusión de la tetraciclina hacia el interior de los poros del carbón y al menor tiempo de contacto entre adsorbente y el adsorbato.

Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en aguas naturales (superficiales, subterráneas y residuales), se detectó una gran disminución en la cantidad de tetraciclina adsorbida. La reducción en el área superficial del carbón disponible para la adsorción de las tetraciclinas, como consecuencia de la adsorción de la materia orgánica disuelta en estas aguas, podrían explicar estos resultados.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Noll LA, Gall BL. Flow adsorption calorimetry of surfactants as a function of temperature, salinity, and wettability. *Colloids and Surfaces* 1991;54:41-60.
- [2] Bansal RC, Donnet JB, Stoeckli F. *Active Carbon* 1988.
- [3] Cooney DO. *Adsorption Design for Wastewater Treatment* 1999.
- [4] Jankowska H, Swiatkowski A, Choma J. *Active Carbon* 1991.
- [5] Norit Nederland BV. Introduction to the porous structure of activated carbon. *Technical Bulletin* 1995.
- [6] Gregg SJ. Adsorption surface area and porosity. *Academic Press* 1982:1-40.
- [7] Rodriguez-Reinoso F, Linares-Solano A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. *Chemistry and Physics of Carbon* 1989;21:1-146.
- [8] Boehm HP. Chemical Identification of Surface Groups. In: D.D. Eley, Herman Pines and Paul B. Weisz, editor. *Advances in Catalysis*,: Academic Press; 1966, p. 179-274.
- [9] Leon y Leon CA, Radovic LR. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. *Chemistry and Physics of Carbon* 1994;24:213-310.
- [10] Garten VA, Weiss DE. The ion- And electron-exchange properties of activated carbon in relation to its behavior as a catalyst and absorbent. *Reviews of Pure and Applied Chemistry* 1959;1:98-9.
- [11] Voll M, Boehm HP. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff-IV. Chemische Reaktionen zur Identifizierung der Oberflächengruppen. *Carbon* 1971;9:481-8.
- [12] Leon y Leon CA, Solar JM, Calemma V, Radovic LR. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 1992;30:797-811.



- [13] Montes-Morán MA, Menéndez JA, Fuente E, Suárez D. Contribution of the basal planes to carbon basicity: An Ab initio study of the  $H_3O^+-\pi$  interaction in cluster models. *J Phys Chem B* 1998;102:5595-601.
- [14] Papirer E, Li S, Donnet J-. Contribution to the study of basic surface groups on carbons. *Carbon* 1987;25:243-7.
- [15] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and Physics of Carbon* 2001;27:227-405.
- [16] Coughlin RW, Ezra FS. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environmental Science and Technology* 1968;2:291-7.
- [17] Karanfil T, Kilduff JE. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Environmental Science and Technology* 1999;33:3217-24.
- [18] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 2004;42:83-94.
- [19] Dias JM, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manage.* 2007;85:833-46.
- [20] Choi K-, Kim S-, Kim S-. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials* 2008;151:38-43.
- [21] Choi K-, Kim S-, Kim S-. Removal of tetracycline and sulfonamide classes of antibiotic compound by powdered activated carbon. *Environmental Technology* 2008;29:333-42.
- [22] Yu Z, Peldszus S, Huck PM. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound-Naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon. *Water Research* 2008;42:2873-82.

- [23] Simazaki D, Fujiwara J, Manabe S, Matsuda M, Asami M, Kunikane S. removal of selected pharmaceuticals by chlorination, coagulation- sedimentation and powdered activated carbon treatment. *Water Science and Technology* 2008;58:1129-35.
- [24] Snyder SA, Adham S, Redding AM, Cannon FS, DeCarolis J, Oppenheimer J et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 2007;202:156-81.
- [25] Fuerhacker M, Dürauer A, Jungbauer A. Adsorption isotherms of 17 $\beta$ -estradiol on granular activated carbon (GAC). *Chemosphere* 2001;44:1573-9.
- [26] Adams C, Wang Y, Loftin K, Meyer M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering* 2002;128:253-60.
- [27] Misra DN. Adsorption and orientation of tetracycline on hydroxyapatite. *Calcified Tissue International* 1991;48:362-7.
- [28] Kulshrestha P, Giese Jr. RF, Aga DS. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil. *Environmental Science and Technology* 2004;38:4097-105.
- [29] Figueroa RA, Leonard A, Mackay AA. Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays. *Environmental Science and Technology* 2004;38:476-83.
- [30] Jones AD, Bruland GL, Agrawal SG, Vasudevan D. Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2005;24:761-70.
- [31] Başakçılardan-Kabakci S, Thompson A, Cartmell E, Le Corre K. Adsorption and precipitation of tetracycline with struvite. *Water Environment Research* 2007;79:2551-6.
- [32] Turku I, Sainio T, Paatero E. Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica. *Environmental Chemistry Letters* 2007;5:225-8.

- [33] Gu C, Karthikeyan KG. Sorption of the antibiotic tetracycline to humic-mineral complexes. *Journal of Environmental Quality* 2008;37:704-11.
- [34] Parolo ME, Savini MC, Vallés JM, Baschini MT, Avena MJ. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science* 2008;40:179-86.
- [35] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlingar* 1898;24:1-39.
- [36] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 1999;34:451-65.
- [37] *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales* 1992.
- [38] Zogorski JS, Faust SD. Operational parameters for optimum removal of phenolic compounds from polluted waters by columns of activated carbon. *AICHE Symp. Ser.* 1977;73:54-65.
- [39] Garrido J, Linares-Solano A, Martín-Martínez JM, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F, Torregrosa R. Use of N<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub> in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 1987;3:76-81.
- [40] López-Ramón MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 1999;37:1215-21.
- [41] López-Ramón MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F. Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry. *Carbon* 2000;38:825-9.
- [42] Barton SS, Harrison BH. Surface studies on carbon: Immersional energetics of spheron 6 in water. *Carbon* 1975;13:47-50.

- [43] Bradley RH, Sutherland I, Sheng E. Relationship between carbon black surface chemistry and energy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1995;91:3201-7.
- [44] Barton SS, Evans MJB, MacDonald JAF. Adsorption of water vapor on nonporous carbon. *Langmuir* 1994;10:4250-2.
- [45] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and Physics of Carbon* 2000;27:227-405.
- [46] Wang R, Wei R-, Liu T-, Wang T. Sorption characteristics of veterinary antibiotics chlortetracycline on manure. *Huanjing Kexue/Environmental Science* 2008;29:1363-8.
- [47] Chakrawarti PB. Chelation and antibiotic activity. *Journal of the Indian Chemical Society* 2001;78:273-9.
- [48] Carson MC, Breslyn W. Simultaneous Determination of Multiple Tetracycline Residues in Milk by Metal Chelate Affinity Chromatography: Collaborative Study. *J. AOAC Int.* 1996;79:29-42.
- [49] van der Bijl P, Pitigoi-Aron G. Tetracyclines and calcified tissues. *Ann. Dent.* 1995;54:69-72.
- [50] Newman EC, Frank CW. Circular dichroism spectra of tetracycline complexes with Mg<sup>+2</sup> and Ca<sup>+2</sup>. *J. Pharm. Sci.* 1976;65:1728-32.
- [51] López-Ramón V, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, Radovic LR. Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons [4]. *Carbon* 2003;41:2020-2.
- [52] Bautista-Toledo MI, Méndez-Díaz JD, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Ferro-García MA. Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: Effects of solution chemistry and presence of bacteria. *J. Colloid Interface Sci.* 2008;317:11-7.

- [53] Moreno-Castilla C, Bautista-Toledo I, Ferro-García MA, Rivera-Utrilla J. Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification. *Carbon* 2003;41:1743-9.
- [54] Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-García MA, Moreno-Castilla C. Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon* 2003;41:323-30.
- [55] Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-García MA, Moreno-Castilla C. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2001;76:1209-15.
- [56] Nikaido H, Vaara M. Outer Membrane in *Escherichia coli* and *Salmonella typhimurium* 1987:7-22.
- [57] Ferro-García MA, Carrasco-Marín F, Rivera-Utrilla J, Utrera-Hidalgo E, Moreno-Castilla C. The use of activated carbon columns for the removal of ortho-phosphate ions from aqueous solutions. *Carbon* 1990;28:91-5.
- [58] Carter MC, Weber Jr. WJ, Olmstead KP. Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC. *J. Am. Water Works Assoc.* 1992;84:81-91.
- [59] Kilduff JE, Wigton A. Sorption of TCE by humic-preloaded activated carbon: Incorporating size- exclusion and pore blockage phenomena in a competitive adsorption model. *Environmental Science and Technology* 1999;33:250-6.

**CAPÍTULO IV**

**OZONIZACIÓN DE TETRACICLINAS EN**

**FASE ACUOSA CON LA**

**PARTICIPACIÓN DE PERÓXIDO DE**

**HIDRÓGENO, CARBÓN ACTIVADO O**

**LODOS BIOLÓGICOS ACTIVADOS**



## 1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la sociedad de agua potable ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, que deben cumplir con una regulación cada vez más estricta. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [1].

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente mediante: plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la legislación y por el uso del efluente tratado. Así, está demostrada la presencia de restos de productos farmacológicamente activos en las aguas residuales [2-5], debido a su baja eliminación en los procesos de depuración convencionales [6-9]. Además se han detectado muchos de estos compuestos en las aguas superficiales y subterráneas. En estos casos, y cada vez más crecientemente, se está recurriendo, especialmente en los países industrializados, a las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) [10-15]. Estos procesos se ha expuesto en la Introducción de esta Memoria, y este Capítulo se centrará en el estudio de diferentes procesos avanzados de oxidación basados en el uso del ozono para eliminar tetraciclinas de las aguas. A continuación se describe el fundamento de estos procesos.

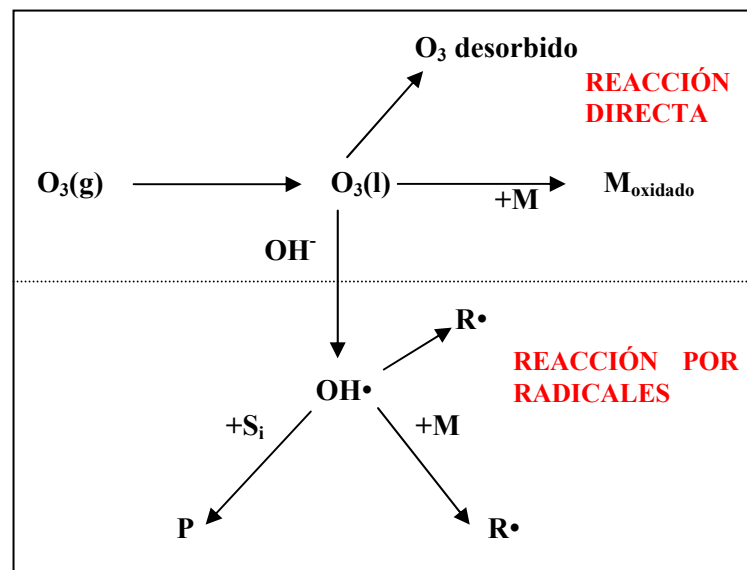
### 1.1. Ozonización de aguas contaminadas

El ozono fue empleado por primera vez en la desinfección de aguas de abastecimiento en Francia a principios del siglo XX. Su uso aumentó y, posteriormente, se expandió a diversos países europeos occidentales. Hoy en día, existen cerca de 1000 instalaciones de desinfección con ozono (la mayor parte de ellas en Europa) para el tratamiento de las



aguas de abastecimiento [16]. Un uso común del ozono en estas instalaciones se centra en el control de agentes responsables de la producción de sabores, olores y colores [17-19].

El ozono disuelto en el agua puede reaccionar con el contaminante mediante dos mecanismos diferentes (Figura IV.1) denominados como: 1) reacción directa y 2) reacción por radicales [20]. La velocidad de la reacción y los productos formados dependerán del mecanismo predominante.



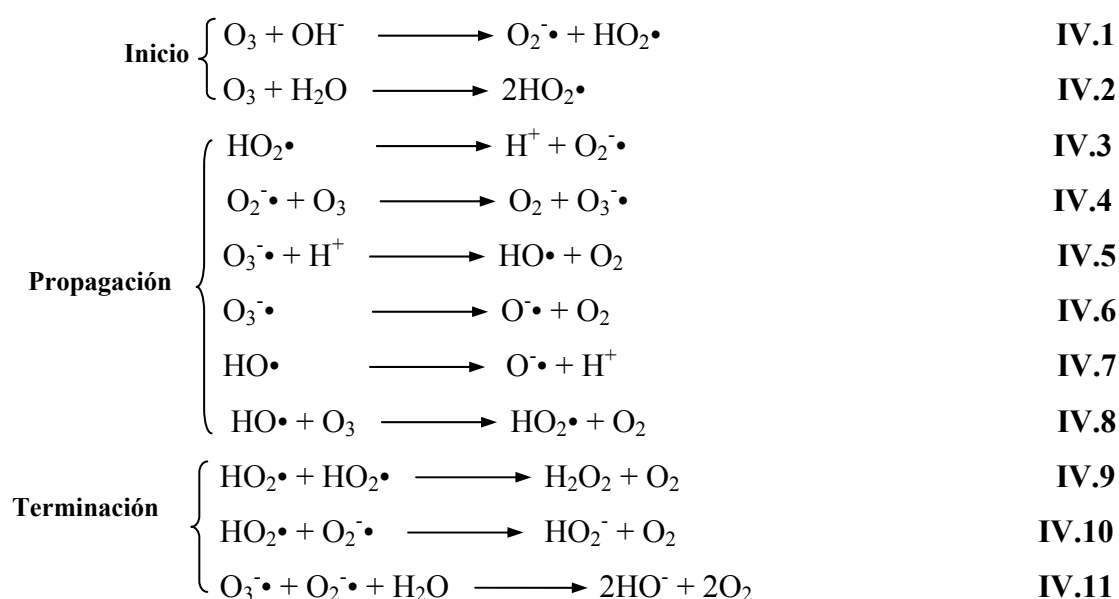
**Figura IV.1.** Mecanismos de reacción del ozono.

En donde, R son los radicales libres, M, el contaminante,  $S_i$ , secuestrantes de radicales,  $M_{\text{oxidada}}$ , contaminante oxidado y P, los productos.

La acción directa del ozono frente a los contaminantes se concreta en tres posibles modos de acción [21].

- Reacciones de adicción sobre enlaces no saturados.
- Reacciones electrófilas, en las que la parte positiva de la molécula de ozono atacará a las posiciones de mayor densidad de electrones de otras moléculas.
- Reacciones nucleófilas, en las que la parte negativa de la molécula de ozono atacará a las posiciones con déficit de electrones de otras moléculas.

El ozono reacciona de forma directa con los contaminantes disueltos, actuando principalmente como electrófilo, y atacando las posiciones de la molécula de mayor densidad electrónica. Este mecanismo predomina cuando el contaminante es muy reactivo ante electrófilos, como por ejemplo fenoles [21]. El otro mecanismo mediante el cual el ozono produce la eliminación de contaminantes de las aguas es de tipo indirecto y consiste en la descomposición del ozono en oxidantes secundarios. El mecanismo de descomposición del ozono en agua propuesto por M.G Alder y G.R. Hill, así como por G. Gordon, es el que se detalla a continuación [22-25].



**Figura IV.2.** Mecanismo de descomposición del ozono en medio acuoso.

Este mecanismo es predominante con moléculas poco reactivas, tales como hidrocarburos alifáticos, ácidos carboxílicos, benceno etc [25], y es la base de los procesos de oxidación avanzada basados en la utilización del ozono como fuente de oxígeno para la generación de radicales  $HO^{\cdot}$ . La descomposición del ozono en estos radicales está favorecida por los siguientes factores [20]:

- Aumento del pH del agua por adición de iones  $OH^-$ .
- Existencia de radicales que contribuyan a propagar la reacción de descomposición.
- Ausencia de especies como bicarbonatos y carbonatos que presentan gran afinidad por los radicales hidroxilos.

Los radicales libres generados en la descomposición del ozono son especies altamente reactivas, capaces de atacar con éxito a la mayor parte de las moléculas orgánicas, con constantes de velocidad de reacción muy elevadas que oscilan entre  $10^6$ - $10^9$   $M^{-1}s^{-1}$ . El radical hidroxilo es uno de los agentes oxidantes más poderosos (Tabla IV.1), su potencial de reducción (reacción IV.12) es de 2,8 V [26].



**Tabla IV.1.** Potenciales de reducción de algunas especies oxidantes en disolución acuosa.

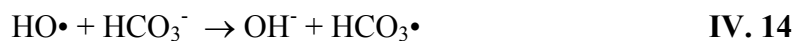
Especie	Potencial de reducción (V)
Flúor, $F_2$	3.03
Radical Hidroxilo, $HO\bullet$	2.80
Ozono, $O_3$	2.07
Peróxido de hidrógeno, $H_2O_2$	1.78
Radical, hidroperóxido $HOO\bullet$	1.70
Permanganato, $MnO_4^-$	1.68
Dióxido de Cloro, $ClO_2$	1.57
Cloro, $Cl_2$	1.36
Oxígeno, $O_2$	1.20

Los radicales hidroxilo, generados por los PAOs, son capaces de mineralizar rápida y completamente una gran variedad de compuestos orgánicos recalcitrantes degradándolos hasta dióxido de carbono y agua. Sin embargo, debido a la reactividad e inestabilidad de estos radicales, no pueden ser almacenados, requiriendo ser generado *in situ*.

Una de las reacciones más comunes del radical  $HO\bullet$  en disolución acuosa es la transferencia de electrones desde un anión ( $A^-$ ) hacia este radical (Reacción IV.13), proceso que se ve favorecido en aniones con cargas altas o en especies con baja electronegatividad. En forma general, esta reacción puede ser expresada como:



Este tipo de reacciones hacen que en presencia de concentraciones altas de iones, como el carbonato, bicarbonato o sulfato, la efectividad del radical HO• como agente oxidante de materia orgánica se ve seriamente afectada, al competir los procesos de oxidación de los compuestos orgánicos con los inorgánicos (Reacciones IV.14 y IV.15) [27].



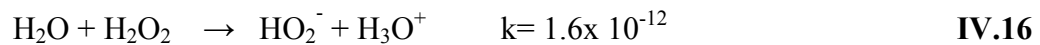
De acuerdo con lo expuesto, el radical HO• es mucho más estable en agua pura que en disoluciones salinas (como el agua de mar), lo que limita su aplicación en medios con altas concentraciones iónicas. En un medio en el cual existan diferentes agentes oxidantes, se produce una competencia entre éstos por los electrones de las especies cargadas, siendo éste el principal inconveniente de la aplicación de los procesos de oxidación avanzada en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas. Sin embargo, las ventajas de estos nuevos procesos sobre los métodos convencionales son [27]:

- Transforman químicamente al contaminante.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- Sirven para tratar contaminantes a muy bajas concentraciones (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos posteriormente tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.

Considerando estas observaciones la implementación de un sistema de degradación de tratamiento químico oxidativo, previo a los sistemas biológicos, parece ser una solución acertada para la degradación parcial o total de la materia orgánica que, en ocasiones, contaminan las aguas [28].

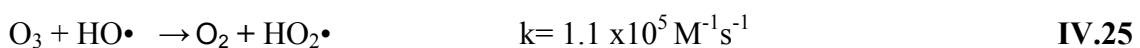
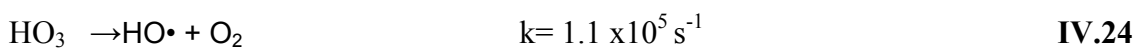
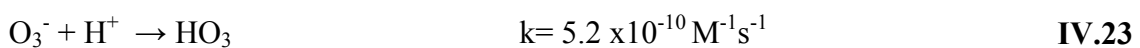
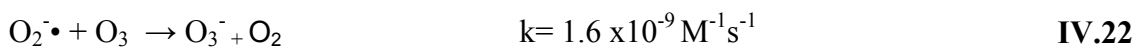
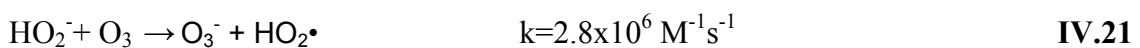
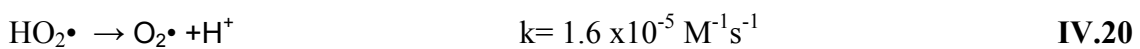
### 1.1.1. Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno

Es ampliamente conocido que la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la ozonización de contaminantes incrementa considerablemente el rendimiento del proceso [29]. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un ácido débil ( $\text{pKa} = 11.6$ ), un poderoso oxidante y un compuesto inestable, que dismuta con una velocidad máxima al pH correspondiente al valor de su  $\text{pKa}$  (reacciones IV.16- IV.17).



El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica, del agua. Sin embargo, resulta difícil prever el rendimiento global del proceso, por ello, éste se debe determinar en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es, sin duda, la más usada.

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede iniciar la descomposición de  $\text{O}_3$  por transferencia de electrones [30]. La reacción genera  $\text{HO}\cdot$ , consumiendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ , Ecuación IV.19, a través de un mecanismo en cadena mostrado en las Ecuaciones IV.16, IV.19-IV.26:



Este proceso avanzado de oxidación es caro pero eficiente pudiendo tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima  $O_3/H_2O_2$  es aproximadamente 2:1. El proceso se acelera a pH alcalino, como se deduce de los equilibrios mostrados anteriormente [31].

### 1.1.2. Ozonización catalizada

Como se ha comentado anteriormente, uno de los sistemas más utilizados en el tratamiento de compuestos orgánicos resistentes al tratamiento biológico, es el ozono. Debido a las restricciones ambientales, cada vez más exigentes, y al elevado coste del uso del ozono como agente depurador, se han llevado a cabo numerosas investigaciones con el fin de incrementar la eficacia de este sistema depurativo. Así en las últimas décadas, se ha comprobado que el empleo de catalizadores sólidos mejora las conversiones obtenidas en la ozonización de contaminantes [32-36]. Según el estado físico en el que se encuentre la especie que actúa como catalizador, se pueden distinguir dos tipos de catálisis: homogénea (catalizador disuelto en fase acuosa) y heterogénea (catalizador sólido o soportado) [37]. En general, la actividad catalítica de los catalizadores se basa, principalmente, en la generación de especies radicalarias como el radical hidroxilo. Por ello, la eficiencia de la catálisis en la descomposición del ozono vendrá influenciada, en gran medida, tanto por las características de la disolución (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.) como por las propiedades químicas y texturales del catalizador [38].

Un catalizador adecuado para un proceso de oxidación en fase acuosa debe:

- Presentar elevadas velocidades de oxidación. Para evitar que la reacción ocurra en control difusional se debe mejorar el contacto entre las fases.
- Ser muy activo en oxidación, no siendo selectivo, es decir favorecer la mineralización total.
- Mantener su actividad química durante tiempos prolongados, y ser poco sensible a los venenos que puedan existir en el medio.
- Ser física y químicamente estable en disoluciones ácidas.

- Ser resistente mecánicamente a la compresión y a la abrasión.

La búsqueda de nuevos catalizadores que incrementen la eficacia del proceso de ozonización de compuestos orgánicos tóxicos es, en la actualidad, un campo de gran interés ambiental e industrial. Recientemente, se ha observado que la adición de óxidos metálicos, catalizadores metálicos soportados y carbón activado, entre otros catalizadores sólidos, promueve la generación de radicales hidroxilos en la ozonización [35,39-41].

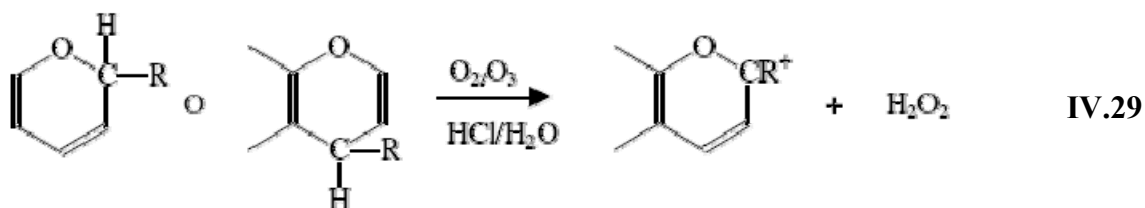
Hasta hace poco tiempo, se pensaba que la mayor ventaja de adicionar carbón activado al sistema de ozonización se debía a la alta capacidad de adsorción del mismo [42]; sin embargo, estudios realizados por Jans y Hoigné [43] han mostrado que tanto el negro de carbón como el carbón activado catalizan la descomposición del ozono en fase acuosa. Estos autores han indicado que ambos tipos de carbón inician la reacción en cadena tipo radicalaria del ozono acelerando la transformación del ozono en radicales hidroxilos libres.

Debido a sus propiedades químicas y texturales, la gran ventaja que presenta el carbón activado, con respecto al resto de catalizadores estudiados hasta la actualidad en los procesos de ozonización, es su gran capacidad de adsorción de materia orgánica [37]. Éste hecho provoca una mayor reducción de la materia orgánica disuelta, incrementando, de esta forma, la eficacia del proceso depurativo.

Los resultados presentados por Zaror [42] ya mostraban que la estabilidad del ozono en disolución acuosa se reduce drásticamente debido a la presencia de carbón activado. Rivera-Utrilla y col. [44-46] demostraron que la descomposición del ozono se encuentra favorecida en presencia de carbones activados de naturaleza básica. Así, los carbones activados con mayores características básicas, que cuentan con una mayor densidad de electrones  $\pi$  en sus planos grafénicos, podrán actuar como bases de Lewis produciendo la generación de iones hidróxido (Reacción IV.27), especie que, a su vez, está implicada en la descomposición del ozono (Reacción IV.1).



Rivera-Utrilla y col. [47, 48] profundizaron en el estudio de los sistemas ozono/carbón activado y demostraron que la química superficial del carbón activado, junto con sus características texturales, desempeña un papel muy importante en su comportamiento como iniciador/promotor del proceso de descomposición del ozono en radicales hidroxilo. Así, estos autores comprobaron que el sistema de electrones  $\pi$  deslocalizados presentes en los planos grafénicos del carbón activado y los grupos básicos oxigenados (tipo pirona y cromeno) son los responsables de este comportamiento, puesto que ambos están implicados en la generación de  $HO^\cdot$  y  $H_2O_2$  (Reacciones IV.28y IV.29), que, como es sabido, favorecen la descomposición del  $O_3$  en radicales  $HO^\cdot$ .



Recientemente, diferentes investigadores han aplicado el sistema de tratamiento  $O_3$ /carbón activado para eliminar compuestos farmacéuticos; así, se ha estudiado la eliminación de diclofenaco [49], de nitroimidazoles [50] y tinidazole [51] comprobando que la ozonización simple no es capaz de eliminar los compuestos formados durante los primeros minutos de la ozonización, ya que la mayoría de ellos son refractarios al ozono (40% de TOC eliminado en 120 min). Sin embargo, cuando se llevó a cabo la ozonización en presencia de carbón activado, mejora la mineralización del diclofenaco (alrededor del 95% de TOC eliminado en 120 min). Además, han observado que la toxicidad del sistema desaparece completamente cuando se ozoniza en presencia de carbón activado.

Por último, otro aspecto interesante de los PAOs es que éstos son especialmente útiles como pretratamiento de un tratamiento biológico para eliminar contaminantes resistentes a la biodegradación, puesto que, en la mayoría de los casos, los productos de



oxidación de los contaminantes son más biodegradables que el compuesto original. Los PAOs también se pueden usar, con gran eficacia, como proceso de postratamiento para mejorar las propiedades de las aguas, antes de la descarga a los cuerpos receptores [28].

## **1.2. Sistema biológico de lodos activados en el tratamiento de aguas**

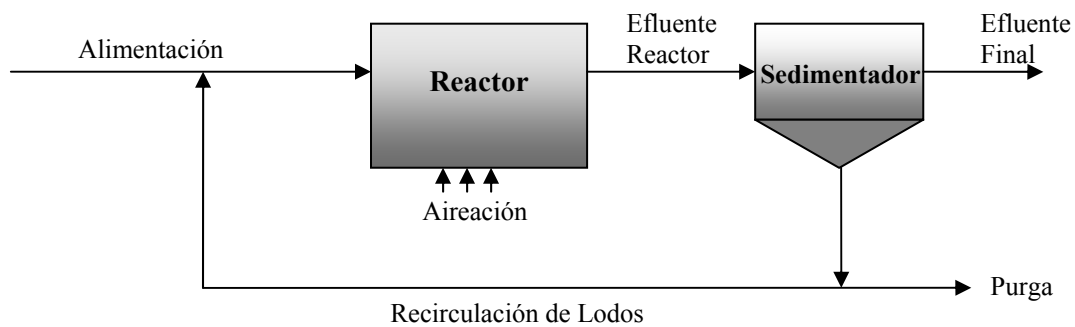
En términos generales, los sistemas de tratamiento de aguas residuales se pueden distinguir en dos tipos: los sistemas que emplean procesos fisicoquímicos y los que se sustentan en procesos biológicos. A su vez, los procesos biológicos se clasifican como procesos aeróbicos y anaeróbicos. Los procesos aeróbicos requieren suministro de aire u oxígeno para su operación, en cambio los procesos anaeróbicos no. El tratamiento biológico de contaminantes consiste en imitar y acelerar el proceso natural que se realiza en los cursos de agua por la acción de microorganismos en condiciones de temperatura, pH y tiempo adecuados, por el cual la materia orgánica, solubilizada o suspendida en el medio acuoso, es degradada a estructuras químicas compatibles con la vida natural de las aguas.

Los productos adecuados para ser tratados con procedimientos biológicos deben presentar, preferentemente, una degradabilidad rápida y completa, no ser acumulables en la cadena alimenticia y de ecotoxicidad escasa o nula. Tradicionalmente, el tratamiento biológico de aguas residuales se ha efectuado empleando procesos y sistemas aeróbicos, tales como lodos activados, lagunas aireadas y filtros percoladores. Sistemas que se caracterizan por la acción de bacterias y otros organismos que requieren de aire para su existencia, razón por la cual, uno de los factores más importantes en estos sistemas es la energía requerida para suministrar las cantidades necesarias de aire.

El empleo de lodos activados ofrece ventajas en el tratamiento de las aguas residuales, ya que poseen una gran variedad de microorganismos capaces de degradar materia orgánica presente en el agua [52-54]; esto se ve favorecido por el uso de reactores que proveen de las condiciones necesarias para la biodegradación. El sistema de lodos activados consta principalmente de un birreactor, el cual puede tener diferentes diseños

(circulares, rectangulares, canales, etc.) para proporcionar disponibilidad de oxígeno a los microorganismos, además, para la agitación, hay electro-agitadores superficiales o inyectoros de aire en forma de burbujas. Normalmente el aire es captado de la atmósfera por motores de gran potencia (Figura IV.3).

La decantación secundaria o clarificación final se realiza en un decantador, generalmente circular, dotado de raquetas que van suspendidas de un puente radial, arrastrando el lodo hacia la zona central del decantador. Dicho lodo es recirculado mediante bombas sumergibles o tornillos de Arquímedes a la entrada del tratamiento de lodo activado, de este modo se consigue concentrar los microorganismos. Para mantener controlado el proceso, se debe sacar continuamente parte del lodo. Las purgas de lodo en exceso se pueden realizar desde el biorreactor o desde la recirculación, donde estará más concentrado.



**Figura IV.3.** Sistema convencional de tratamiento de efluentes usando lodos activados.

Las principales ventajas de los sistemas de tratamiento por lodos activados en sus distintas versiones son:

- Flexibilidad de operación a través de un control racional de la biomasa presente en el proceso.
- Eficiencia de remoción de carga orgánica sustancialmente más alta que la que se alcanza en otros procesos como los del tipo convencional por cultivo fijo (filtración biológica, biodiscos, etc.), logrando valores superiores a un 90 %.
- Posibilidades de regular la energía consumida para variaciones de carga orgánica.
- Prescinde de sedimentación primaria, y los lodos generados son altamente mineralizados, por lo que no requieren de tratamiento posterior.

- Se considera un tratamiento económico.
- Entre las desventajas, se pueden citar, fundamentalmente, el control permanente, tanto operativo como de análisis de laboratorio

Los principales grupos biológicos presentes en los lodos son bacterias, protozoos, rotíferos y nemátodos. El conocimiento de los microorganismos implicados en los sistemas de depuración biológica de las aguas residuales, así como de su actividad metabólica y características de vida, permite controlar y evaluar el funcionamiento de los procesos en cada momento para obtener los mejores rendimientos con los menores costos de explotación [55]. De esta forma, el análisis biológico en sistemas aeróbicos y anaerobios permiten evaluar el estado de la biomasa activa y ajustar los parámetros de control en planta, para obtener un eficaz funcionamiento.

### **1.3. Motivaciones para llevar a cabo el estudio de la eliminación de tetraciclinas mediante los sistemas $O_3/H_2O_2$ , $O_3$ /carbón activado y $O_3$ /lodo activado**

Como se ha puesto de manifiesto en la Introducción de esta Memoria, son muy escasos los estudios realizados acerca de la eliminación de tetraciclinas mediante ozonización [56,57] y todos ellos están orientados a determinar las constantes de velocidad de reacción de estos contaminantes con el  $O_3$  en diferentes condiciones experimentales. Por ello, sería interesante conocer la efectividad de otros sistemas de tratamiento basados en el  $O_3$ , como son  $O_3/H_2O_2$  y  $O_3$ /carbón activado, en la eliminación de estos antibióticos de las aguas. Estos sistemas serán estudiados en este Capítulo.

La biodegradación de las tetraciclinas ha sido objeto de diferentes estudios [58-60], sin embargo, la influencia del ozono en este proceso no ha sido estudiada hasta la fecha. Por ello, en este Capítulo se le prestará una especial atención al análisis de las posibilidades que presenta el sistema ozono/lodos biológicos activados en el tratamiento de aguas naturales contaminadas con tetraciclinas.

## 1.4. Objetivos

El objetivo principal de este Capítulo es analizar la efectividad del ozono y de las tecnologías basadas en el uso simultáneo de ozono-peróxido de hidrógeno, ozono-carbón activado y ozono-tratamiento biológico, en la eliminación de tetraciclinas de las aguas. Se abordará el estudio de la influencia de las variables operacionales en la efectividad de los diferentes sistemas ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3$ /carbón activado y  $O_3$ /lodo biológico activado) en la degradación de estos contaminantes. Así, los objetivos específicos a alcanzar son:

- Obtener datos preliminares que describan el comportamiento y las cinéticas de degradación de las tetraciclinas mediante los diferentes sistemas.
- Determinar las cinéticas de eliminación del carbono orgánico total y la toxicidad del medio.
- Analizar la influencia de la matriz acuosa en la eficacia de estas tecnologías usando aguas naturales (superficial, subterránea y residual).
- Determinar la capacidad degradativa de un sistema de lodo biológico activado sobre la tetraciclina, determinando la demanda química de oxígeno y la demanda biológica de oxígeno del medio acuoso.
- Determinar el efecto de las tetraciclinas ozonizada en los lodos biológicos activados.

## 2. EXPERIMENTAL

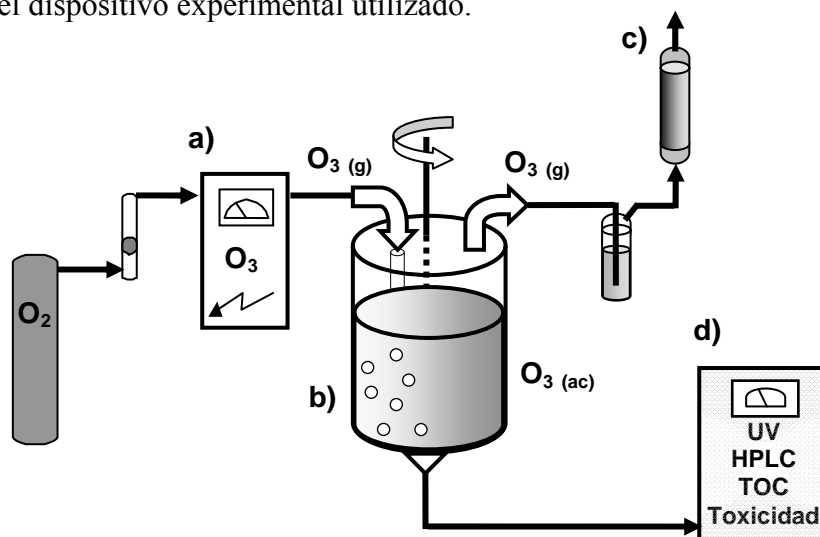
### 2.1. Reactivos

Todos los reactivos químicos utilizados (trisulfonato potásico de índigo (índigo), ácido fosfórico, ácido clorhídrico, hidróxido sódico, peróxido de hidrógeno, ácido oxálico, trietilamina, acetonitrilo y tetraciclinas) fueron reactivos de grado analítico de alta pureza suministrados por Sigma-Aldrich. El agua ultrapura se obtuvo usando un equipo Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore). Las características y propiedades de las tetraciclinas estudiadas, así como la estructura química de las mismas, se presentaron en la Tabla I.3 del Capítulo I.

Los carbones activados se caracterizaron desde el punto de vista químico y textural (área superficial, distribución del tamaño de poros, grupos oxigenados superficiales y pH del punto cero de carga). En el Apartado 3.1 del Capítulo III se muestra una descripción detallada acerca de las técnicas y métodos empleados en la preparación y caracterización de los carbones activados utilizados para este estudio. Los resultados de la caracterización de los carbones se muestran en la Tabla III.2 y Tabla III.3 del Capítulo III.

## 2.2. Ozonización de las tetraciclinas

El sistema experimental donde se han llevado a cabo las experiencias de ozonización de las tetraciclinas consiste, básicamente, en un generador de ozono, un reactor con agitación de 1 litro de capacidad y un espectrofotómetro UV-Vis Genesys 5. El ozono se generó, a partir de oxígeno, mediante un ozonizador OZOKAV con una capacidad máxima de 76 mg/min. El reactor utilizado consta de un recubrimiento para el control de temperatura, accesorios para entrada y salida de gas, sistema de agitación, alimentación de reactivos y muestreo. En la Figura IV.4 se muestra un esquema detallado del dispositivo experimental utilizado.



**Figura IV.4.** Esquema del equipo experimental de ozonización. a) Generador de ozono, b) reactor, c) trampa de carbón activado y d) equipos de medida.

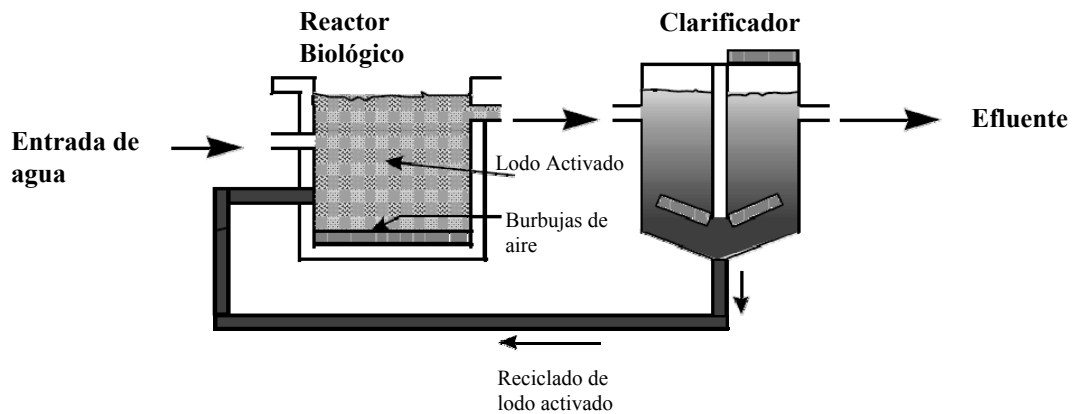
En cada experimento, el reactor se llenaba con 1 L de disolución acuosa de tetraciclina al pH deseado. Una vez ajustadas la presión parcial de ozono y la temperatura (25 °C), se hacía burbujear una corriente gaseosa de ozono en el reactor, al mismo tiempo, en el caso del sistema basado en el uso simultáneo de ozono y carbón activado, se añadían 0.25-0.50 g/L de carbón activado granular, y en el sistema ozono-peróxido se añadían 2-200 mMol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A intervalos regulares de tiempo, se retiraban varias muestras del reactor para evaluar:

- 1) Concentración de tetraciclina.
- 2) Concentración de carbono orgánico total.
- 3) Toxicidad de los productos de oxidación.
- 4) Concentración de ozono disuelto.

Las concentraciones de tetraciclina seleccionadas (20-100 mg/L), aún siendo relativamente altas comparadas con las concentraciones detectadas en el medioambiente, han sido elegidas para obtener valores apropiados en los experimentos destinados a estudiar las cinéticas de oxidación, la toxicidad y la concentración del carbono orgánico total durante la degradación de las tetraciclinas. La reacción de ozonización se interrumpía mediante la adición de nitrito sódico (1g/L), o bien, en el caso de los ensayos de toxicidad burbujear una corriente de N<sub>2</sub> (g) durante 5 min.

### **2.3. Preparación del lodo biológico activado**

El lodo biológico activado se preparó en un sistema constituido por un reactor biológico oxigenado, un clarificador y una bomba peristáltica que permitió el reciclado y alimentación. El reactor biológico tenía una capacidad de 4 litros y el clarificador cónico, de 3 litros. Un esquema de este sistema se expone en la Figura IV.5.



**Figura IV.5.** Esquema del reactor biológico.

El inóculo fue suministrado por la empresa Aguas y Servicios de Motril (Granada). El valor inicial de la razón de sedimentabilidad (RS30) del lodo era de 22 mL/L y, mediante la adición de nutrientes y materia orgánica, se logró éste incrementara hasta un valor constante de 300 mL/L. El medio de cultivo se preparó con los nutrientes mostrados en la Tabla IV.2 utilizando como fuente de carbono glicina.

**Tabla IV.2.** Nutrientes, por litro de efluente, adicionados al sistema de lodos activados.

NUTRIENTE	CANTIDAD (mg/L)
NH <sub>4</sub> Cl	38.2
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8.8
MgSO <sub>4</sub>	6.1
CaCl <sub>2</sub>	3.4
FeCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	11.6
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.06

El carbono orgánico total (TOC) fue mantenido a un valor constante de 190 mg/L, para evitar la alteración en la cantidad de nutrientes. Los nutrientes fueron ajustados según la regla demanda biológica de oxígeno (DBO): N: P 100:5:1. Si se considera una DBO media de 200 mg/L, deben adicionarse 10 mg de nitrógeno y 2 mg de fósforo por litro de efluente para mantener dicha relación. Además, el pH se ajustó a 7.5 [61].

## 2.4. Parámetros de control del lodo biológico activado

### 2.4.1. Estudio de tiempo de residencia hidráulico o carga volumétrica (HRT)

El HRT determina el tiempo efectivo que el efluente permanece dentro del reactor, éste se considera desde el momento en que entra al reactor hasta que el que sale del sedimentador. Se calcula de la relación entre el volumen del reactor biológico y el flujo de entrada o salida del sistema, y sus unidades son L/h (Ecuación IV.30). El volumen del reactor biológico es de 4 L y el flujo de salida se mide, con una probeta, en un tiempo conocido (1 hora).

$$\text{HRT} = V/Q \quad \text{IV.30}$$

Donde:

V= Volumen del reactor biológico, 4 L.

Q= Flujo de entrada o salida del reactor biológico (L/h).

### 2.4.2. Determinación de la concentración de sólidos en suspensión en el reactor biológico (MLSS)

El parámetro MLSS indica aproximadamente la población microbiológica. Para ello, se miden 100 mL de lodo en una probeta y se filtra, usando un filtro de nitrocelulosa de tamaño de poro 0,2  $\mu\text{m}$ , previamente pesado. Después se seca en la estufa a 104°C durante 2 horas; transcurrido ese tiempo, se deja en desecador, aproximadamente, durante una hora. El valor de MLSS se obtiene por diferencia de pesada (Ecuación IV.31).

$$\text{MLSS g/L} = (A - B) \times 10 \quad \text{IV.31}$$

Donde:

A= Peso del filtro con lodo (g)

B= Peso del filtro solo (g)



### 2.4.3. Determinación de la razón de sedimentabilidad (RS30)

Este parámetro indica el volumen de lodo que sedimenta en 30 minutos, considerando un volumen total de 1 litro de muestra extraída del reactor biológico. Para ello se vacía 1 litro de muestra en un cono Imhoff y se deja decantar durante 30 minutos. Posteriormente, se determina el volumen ocupado por el lodo.

### 2.4.4. Determinación del índice del volumen de lodo (IVL)

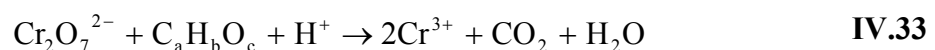
El IVL determina el volumen, en mililitros, que ocupa un gramo de una suspensión de lodo después de 30 minutos de sedimentación. Se obtiene a partir de la relación entre RS30 y MLSS (Ecuación IV.32).

$$\text{IVL (mL/g)} = \text{RS30 (mL/L)} / \text{MLSS (g/L)} \quad \text{IV.32}$$

### 2.4.5. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en el medio de cultivo

La demanda química de oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo en solución fuertemente ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con un exceso conocido de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en presencia de sulfato de plata ( $\text{AgSO}_4$ ) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercurico ( $\text{HgSO}_4$ ) adicionado para remover la interferencia de los cloruros (Reacción IV.33). La cuantificación se realiza por colorimetría. Este parámetro se expresa en mg de  $\text{O}_2/\text{L}$ .



Para determinar este parámetro se utilizó el método colorimétrico normalizado, de reflujo cerrado, donde el consumo de oxígeno se midió a 600 nm con un espectrofotómetro UV- Vis Genesys 5, frente a los estándares para construir la curva de calibrado. Para llevar a cabo la determinación experimental de la DQO, se toman 5 mL de muestra, previamente filtrada, a la que se le adicionan 3 mL de solución de digestión (disolución de dicromato, ácido sulfúrico y agua), 7 mL de solución catalítica (ácido sulfúrico- sulfato de plata). Una vez cerrado los tubos se homogeneizan en un vortex y se colocan en el digestor (Termoreactor WTW CR 3000, regulable), a  $150^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , durante 2 horas. Cumplido el tiempo de digestión se deja enfriar los tubos a temperatura ambiente para luego transferir las muestras a cubetas de 1 cm de paso óptico, donde se mide la absorbancia a 600 nm, contra un blanco formado por reactivos. Para el análisis se utilizaron tubos de tapa rosca de 25 mL, para evitar pérdida de muestra.

#### **2.4.6. Determinación de demanda bioquímica de oxígeno (DBO)**

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) es una prueba usada para la determinación de los requerimientos de oxígeno en la degradación bioquímica de la materia orgánica presentes en aguas municipales, industriales y residuales. Su aplicación permite calcular los efectos de las descargas de los efluentes domésticos e industriales sobre la calidad de las aguas de los cuerpos receptores. Los datos de la prueba de la DBO se utilizan en ingeniería para diseñar las plantas de tratamiento de aguas residuales. La prueba de la DBO es un procedimiento experimental, tipo bioensayo, que mide el oxígeno requerido por los organismos en sus procesos metabólicos al consumir la materia orgánica presente en las aguas residuales o naturales. Las condiciones estándar del ensayo incluyen incubación en la oscuridad a  $20^{\circ}\text{C}$  por un tiempo determinado, generalmente cinco días.

Para la determinación experimental de la DBO, se tomaron 50 ml de muestra, que fueron diluidas a 250 ml, se ajustó el pH a 7.5, luego se agregaron 3 ml de agua de dilución. Las botellas con las soluciones se dejaron ambientar en el equipo encendido con agitación a  $20^{\circ}\text{C}$  aproximadamente por 30 minutos. Luego, se agregaron 5 ml de

buffer fosfato y 2.5 ml de lodo activado proveniente del reactor, se colocó el dispensador con las pastillas de NaOH sobre las botellas, se cerraron y se ajustó la escala. Se dejó estabilizar durante 30- 60 minutos y se ajustó la escala nuevamente, se leyó la escala al cabo de 5 días.

## **2.5. Determinación de las variables experimentales de los procesos de ozonización de las tetraciclinas**

### **2.5.1. Determinación de la concentración de ozono**

El ozono disuelto se cuantificó utilizando el método índigo (trisulfonato potásico de índigo) [62] aprobado por el Standard Methods Committee en 1988. En medio ácido, el ozono decolora rápidamente al índigo, lo que hace posible cuantificar su concentración al ser ésta proporcional a la disminución de la absorbancia la cual se determinó a 600nm ( $\epsilon=20.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). La concentración mínima detectable espectrofotométricamente es de 2  $\mu\text{g/L}$ .

### **2.5.2. Determinación del pH**

El pH de las disoluciones fue determinado, a temperatura ambiente, utilizando pH-metro CRISON, modelo micropH 2002, que fue calibrado con disoluciones tampón de referencia de pH 4 y 7.

### **2.5.3. Determinación de concentración de tetraciclina**

La determinación de la tetraciclina durante el proceso de ozonización se realizó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo WATERS, modelo ALLIANCE 2690, con detector de fotodiodos WATERS, modelo M-996, e inyector automático con capacidad para 120 viales. Se empleó una columna cromatográfica

Nova- Pack C<sub>18</sub> (4 µm tamaño de poro y 150·3.9 mm de diámetro interno). La fase móvil empleada fue una disolución de 0.05M ácido oxálico/0.01M TEA (A) y acetonitrilo (B) en gradiente lineal de 5 a 32% de B en 10 minutos y un flujo de 2 mL/min.

#### 2.5.4. Determinación del carbono orgánico total

El carbono orgánico total (TOC) presente en la disolución se determinó mediante un equipo Shimadzu V-CSH con autosampler ASI-V. Para su determinación, la muestra de agua se inyecta en una cámara de reacción del equipo, a 680°C, rellena con un catalizador oxidante. El agua se vaporiza y el carbono (orgánico e inorgánico) se oxida a CO<sub>2</sub>. Este CO<sub>2</sub> se transporta, en corriente de aire, y se mide en un analizador de infrarrojos no dispersivo. Dado que con este procedimiento se determina el carbono total presente (TC), se debe medir también el carbono inorgánico (IC), para obtener el TOC por diferencia. El IC se determina inyectando la muestra en una cámara de reacción distinta, que contiene ácido fosfórico. Bajo condiciones ácidas, todo el IC se transforma en CO<sub>2</sub>, que se cuantifica en el detector de infrarrojos. En estas condiciones, el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el IC.

#### 2.5.5. Determinación de la toxicidad del medio

La determinación de la toxicidad del medio, se llevó a cabo con un equipo LUMISTox 300, (Dr. Lange GmbH), con una incubadora LUMISTherm, basado en el bioensayo normalizado (UNE/EN/ISO 11348-2) de la inhibición luminiscente de la bacteria *Vibrio Fischeri* (NRRL B-11177) [63]. La toxicidad se expresa en porcentaje de inhibición tras 15 minutos de exposición con la muestra. En todas las medidas, el porcentaje de inhibición se determinó comparando la respuesta dada por una disolución salina control con la correspondiente muestra, tomando como referencia una disolución salina de control establecida.

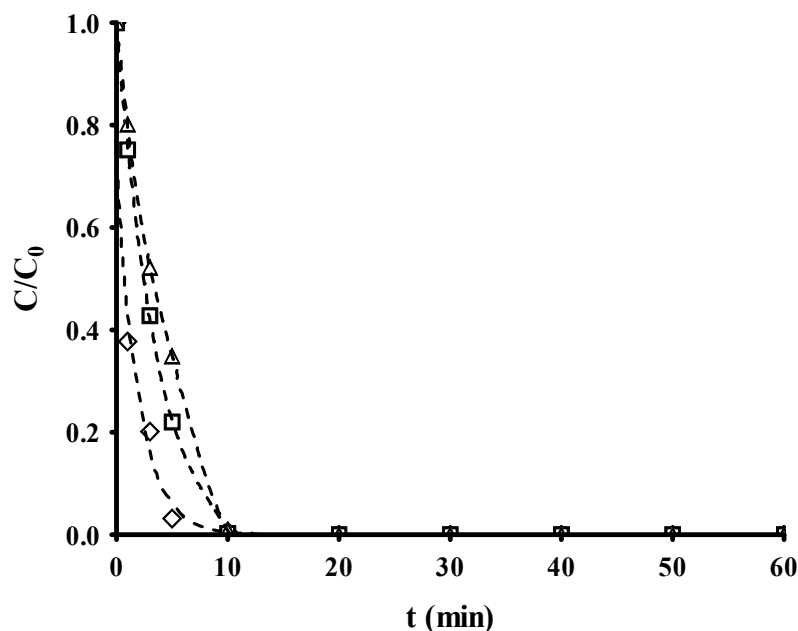
## 2.6. Recolección y caracterización de aguas

Se recolectaron muestras de aguas naturales (subterráneas y superficiales) y aguas residuales procedentes de la ETAP y la EDAR, respectivamente. Estas muestras han sido suministradas por la empresa Aguas y Servicios de la Costa Tropical de Granada. Las aguas, una vez caracterizadas y filtradas, se han mantenido refrigeradas hasta su uso. En la Tabla III.1 del Capítulo III se muestran algunas de las características de estas aguas.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Ozonización de las tetraciclinas

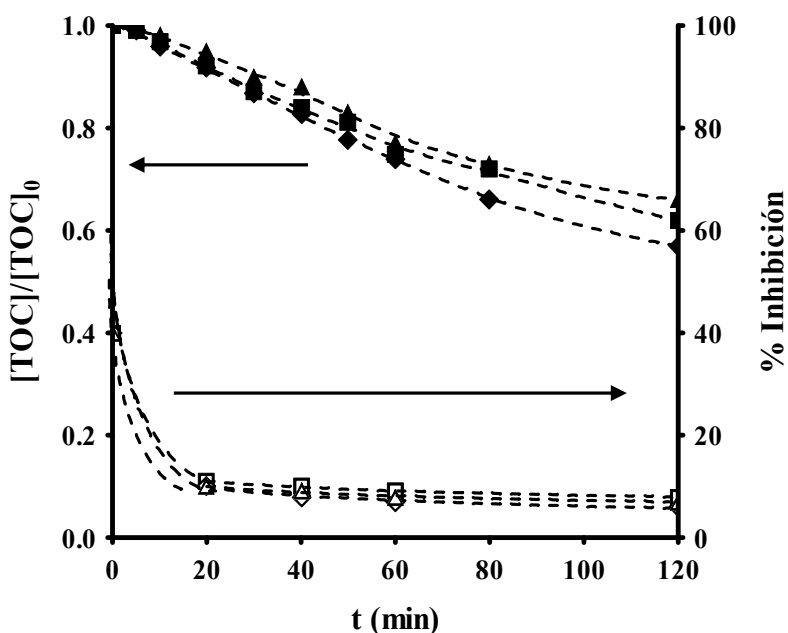
En la Figura IV.6 se presenta, la cinética de degradación de las diferentes tetraciclinas mediante ozonización. Los resultados obtenidos muestran la completa oxidación de las tetraciclinas, independientemente de la tetraciclina estudiada, después de 10 min de tratamiento.



**Figura IV.6.** Oxidación de las tetraciclinas durante la ozonización.  $[TCs]_0 = 100$  mg/L. pH= 4.5. T= 298 K. ( $\diamond$ ), TC; ( $\square$ ), OTC; ( $\triangle$ ), CTC.

Los resultados de la Figura IV.6 muestran que la velocidad de reacción es bastante elevada, alcanzando valores de la constante de velocidad de ozonización de alrededor de  $1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$  [15], para las tres tetraciclinas estudiadas. El orden de la velocidad de ozonización detectado para las tetraciclinas es  $\text{CTC} < \text{OTC} < \text{TC}$ , lo que podría estar relacionado con la densidad electrónica de los anillos aromáticos de estos compuestos, la cual aumenta en el mismo sentido.

Dos aspectos muy importantes relacionados con la eficacia de un sistema de tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos son: i) la transformación del carbono de los compuestos orgánicos disueltos en  $\text{CO}_2$  (mineralización de los contaminantes) y ii) la toxicidad de los productos de degradación. En la Figura IV.7 se presenta la evolución de la concentración de carbono orgánico total y toxicidad del medio en función del tiempo de ozonización de las tetraciclinas.



**Figura IV.7.** Toxicidad (símbolos en blanco) y concentración relativa del carbono orgánico total (símbolos rellenos) en función del tiempo de ozonización de las tetraciclinas.  $[\text{TCs}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ .  $\text{pH} = 4.5$ ;  $T = 298 \text{ K}$ . ( $\diamond$ ), TC; ( $\square$ ), OTC; ( $\triangle$ ), CTC.

En todos los casos se observa que el TOC experimenta un ligero descenso con el tiempo de tratamiento. Así, la concentración de TOC se reduce tan sólo en un 40 % tras 120 min de ozonización, esto concuerda con los resultados presentados por Dalmázio y col.

[64]. Estos resultados indican que el ozono no tiene el potencial oxidante suficiente como para provocar la transformación total de la materia orgánica disuelta en CO<sub>2</sub>.

Es interesante destacar que la evolución de la toxicidad del medio durante la ozonización de las tres tetraciclinas, disminuye con el tiempo de tratamiento, fundamentalmente en los 20 minutos iniciales del proceso. Estos resultados indican que los compuestos de degradación de las tetraciclinas son menos tóxicos que el correspondiente compuesto original y, además, que la toxicidad de los mismos disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.

### **3.2. Influencia de las variables operacionales en la ozonización de las tetraciclinas**

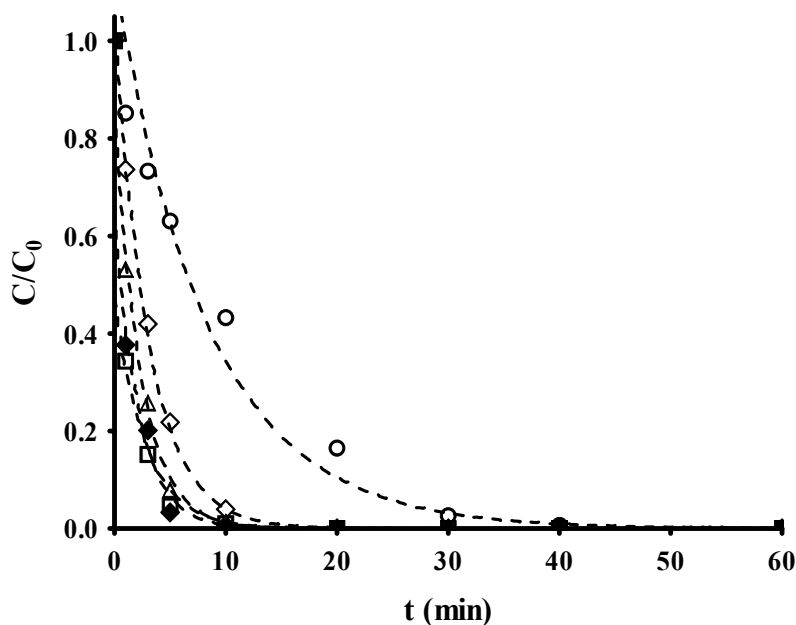
Con el fin de determinar la influencia de las variables operacionales en la ozonización de las tetraciclinas, se llevaron a cabo experimentos de ozonización de la tetraciclina modificando el pH del medio (de 2 a 10), la concentración de iniciador de radicales (0 - 200 mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), presencia de carbón activado (0 - 0.5 g/L) y tipo de agua (superficial, subterránea y residual). Para todos estos experimentos se mantuvo constante la velocidad de agitación, 260 rpm, y la presión parcial de ozono, 1100 Pa.

#### **3.2.1. Influencia del pH de la disolución**

Debido a la acción catalítica del ión hidroxilo en la descomposición del ozono, una variable muy importante en la cinética de reacción de un compuesto orgánico frente al ozono es el valor del pH de la disolución (Figura IV.2). El rango de pH estudiado está comprendido entre 2 y 10, con el objetivo de evitar la descomposición de los radicales hidroxilos en otras especies radicalarias que también puedan contribuir al proceso de oxidación [65].

En la Figura IV.8 se muestra la degradación de TC a los diferentes valores de pH estudiado. Así, se puede observar que la degradación de TC aumenta,

significativamente, con el pH del medio. Esto se debe a dos hechos motivados por el aumento del pH: i) la principal causa es el incremento de radicales hidroxilos en disolución, debido a la descomposición del ozono por acción de los iones hidroxilos, como ya se comentó en la Introducción de este Capítulo, y ii) de acuerdo con los valores de pKa de la tetraciclina ( $pK_{a1}$ , 3,32,  $pK_{a2}$ , 7,78 y  $pK_{a3}$ , 9,58) la especie es más reactiva a medida que se va desprotonando y, con ello, aumentando su densidad de carga negativa, y por lo tanto, una mayor afinidad por la reacción con ozono.



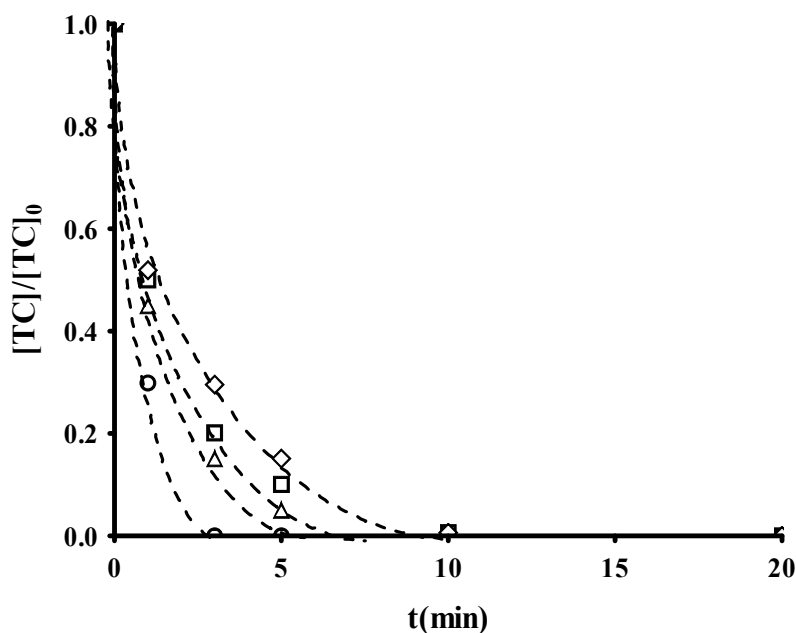
**Figura IV.8.** Ozonización de tetraciclina en función del pH del medio.  $[TC]_0 = 100$  mg/L,  $T = 298$  K. (○), pH=2; (◇), pH=4; (△), pH=7; (□), pH=10; (◆), pH= 4.5.

### 3.2.2. Influencia de la concentración de iniciadores de radicales

Como se ha comentado anteriormente, los PAOs están basados en la generación de radicales hidroxilo en el medio. Estas especies, de gran reactividad, son capaces de atacar con éxito a la mayor parte de las moléculas orgánicas e inorgánicas. Existen un gran número de vías para la generación de estos radicales, entre todas ellas, la descomposición de peróxido de hidrógeno es una de las más aplicadas en el tratamiento de aguas potables (Reacciones IV.19-26). Además de permitir la obtención de radicales

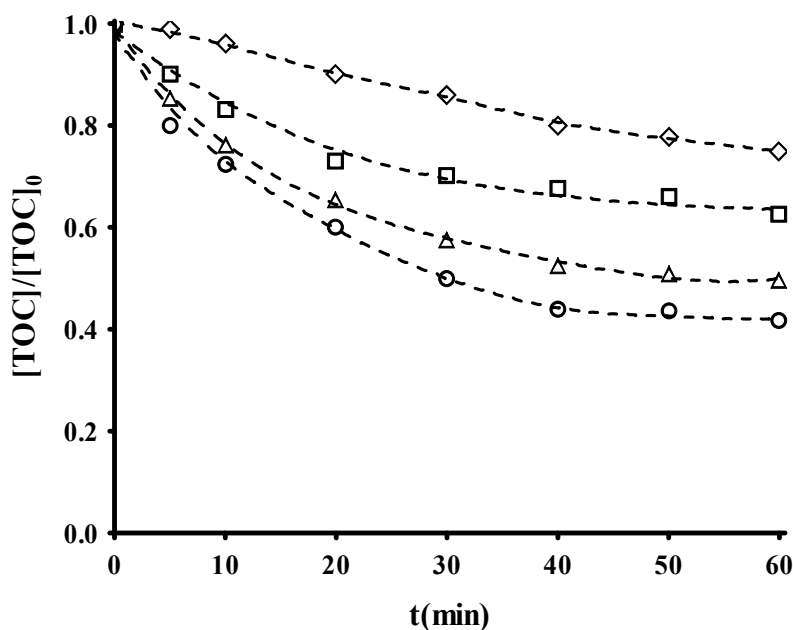


hidroxilo  $\text{HO}\cdot$ , una de las ventajas de este compuesto es que su descomposición genera compuestos inocuos, lo cual es muy importante para su utilización en las plantas de tratamiento de aguas. En la Figura IV.9 se muestran los resultados obtenidos durante la ozonización de TC en presencia de peróxido de hidrógeno.



**Figura IV.9.** Degradación de TC durante su ozonización en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $T = 298$  K.  $\text{pH} = 2$ .  $[\text{TC}]_0 = 100$  mg/L. ( $\circ$ ), 200 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ( $\Delta$ ), 50 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ( $\square$ ), 2 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ( $\diamond$ ), 0 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

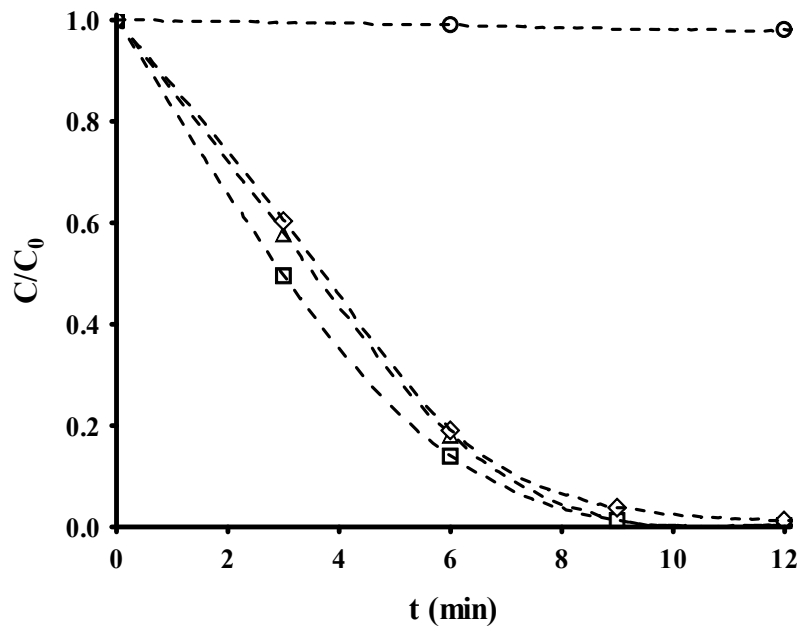
Los resultados presentados en la Figura IV.9 indican que la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante el proceso de ozonización de TC incrementa considerablemente la velocidad de eliminación de la misma. La gran eficacia mostrada por el sistema  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  se debe a una mayor extensión del proceso de transformación del ozono en radicales  $\text{HO}\cdot$ , que reaccionan muy rápidamente con TC. Además, el sistema  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  tiene la suficiente capacidad oxidante como para alcanzar una mayor mineralización de la materia orgánica que el sistema basado exclusivamente en  $\text{O}_3$  (Figura IV.10). Así, transcurridos 60 minutos de tratamiento, el porcentaje de TOC eliminado es mayor del 50% para el sistema basado en el uso de  $\text{O}_3$  con 2 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , prácticamente el doble que el obtenido al emplear únicamente ozono.



**Figura IV.10.** Evolución de la concentración relativa de carbono orgánico durante la ozonización de TC en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $T=298\text{K}$ ;  $[\text{TC}]_0=100\text{ mg/L}$ ; (○), 200 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (△), 50 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (□), 2 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (◇), 0 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3.2.3. Influencia de la adición de carbón activado

En la Figura IV.11 se presentan los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización de TC en presencia de los carbones activados comerciales M y S. Como se puede observar en dicha figura, la presencia de carbón activado aumenta la velocidad de eliminación de TC, independientemente del carbón activado utilizado. Dado que, prácticamente, no se adsorbe TC sobre el carbón durante el tiempo de ozonización (Figura IV.11), este aumento en la velocidad de eliminación en presencia de carbón activado debe ser producido por la generación de radicales  $\text{HO}\cdot$  en el sistema [42], los cuales tienen mayor poder oxidante que el  $\text{O}_3$  (Tabla IV.1).



**Figura IV.11.** Degradación de TC durante su ozonización en ausencia y presencia de carbón activado; pH= 4.5. T= 298 K;  $[TC]_0 = 100$  mg/L;  $[\text{carbón activado}] = 250$  mg/L; ( $\Delta$ ), carbón S; ( $\square$ ), carbón M; ( $\diamond$ ), Sin carbón activado; ( $\circ$ ), adsorción de TC sobre el carbón M.

Se ha cuantificado el aumento de la velocidad de eliminación de TC debido a la presencia del carbón activado durante el proceso de ozonización. Para ello, la velocidad de eliminación total del TC en presencia de carbón activado ( $-r_{\text{total}}$ ) se puede definir como la suma de la velocidad de adsorción ( $-r_{\text{ads}}$ ), calculada en ausencia de ozono, la velocidad de reacción homogénea ( $-r_{\text{hom}}$ ), calculada en ausencia de carbón activado, y la velocidad de reacción heterogénea ( $-r_{\text{heter}}$ ), debida exclusivamente a la presencia de carbón activado en el sistema durante la ozonización. De este modo, la velocidad total de reacción puede ser expresada matemáticamente como:

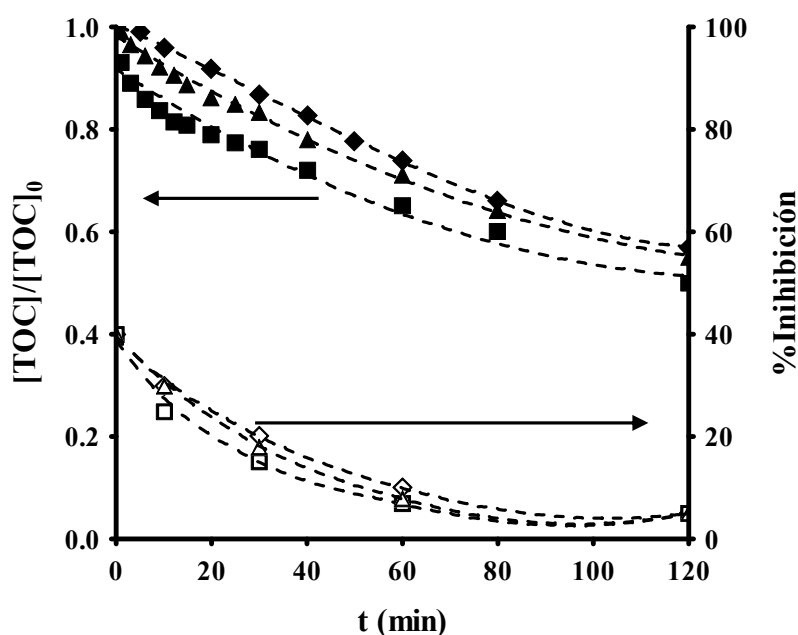
$$(-r_{\text{total}}) = (-r_{\text{ads}}) + (-r_{\text{hom}}) + (-r_{\text{heter}}) \quad \text{IV.34}$$

Por lo tanto, la velocidad de reacción heterogénea puede expresarse mediante la siguiente ecuación [66]:

$$(-r_{\text{heter}}) = \left( -\frac{dC_M}{dt} \right)_{\text{heter}} = k_{\text{heter}} C_M C_{O_3} \quad \text{IV.35}$$

donde,  $k_{\text{heter}}$  representa la constante de reacción heterogénea cuando el carbón activado cataliza la reacción de ozonización y,  $C_{O_3}$  y  $C_M$  representan las concentraciones de ozono y TC, respectivamente, durante el proceso de ozonización de la TC. Los valores de  $(-r_{\text{heter}})$  y  $k_{\text{heter}}$  se obtienen a partir de la Figura IV.11 y las Ecuaciones IV.34-35. Así, los valores obtenidos para  $k_{\text{heter}}$  son 118 y 196  $M^{-1}s^{-1}$  para los carbones activados S y M, respectivamente. Estos resultados indican que la capacidad de estos dos carbones activados para incrementar la transformación del  $O_3$  en radicales  $HO\bullet$  es muy similar, lo que podría deberse al hecho de que ambos tienen carácter básico (Tabla III.4 del Capítulo III), y, de acuerdo con los resultados obtenidos en trabajos previos del Grupo de Investigación donde se ha desarrollado esta Tesis [44,48,50,51,67-70], este parámetro es el más influyente en dicho proceso. La macroporosidad de los carbones y la presencia de materia inorgánica en la matriz carbonosa también juegan un papel importante en el comportamiento de los carbones en los procesos de ozonización de contaminantes [50,70].

En la Figura IV.12 se muestran los resultados obtenidos al evaluar la toxicidad y la concentración relativa de carbono orgánico total disuelto en función del tiempo de ozonización de TC en presencia del carbón M y S. Comparando los datos de la Figura IV.12 con los de la Figura IV.7, se puede observar que, además del incremento en la velocidad de oxidación del contaminante (Figura IV.11), la presencia de carbón activado durante el proceso de ozonización produce una ligera disminución en la concentración de carbono orgánico total disuelto y una reducción en la toxicidad del sistema. Ambos hechos se justifican teniendo en cuenta: i) las propiedades adsorbentes de este material, que puede retirar parte de los compuestos de degradación de la TC, los cuales tienen menor tamaño molecular que la tetraciclina original y, principalmente, ii) su capacidad para transformar el ozono disuelto en  $HO\bullet$ , con lo que el sistema depurativo se hace más eficaz, potenciando la mineralización de los compuestos orgánicos disueltos. Este hecho corrobora el papel beneficioso que tiene la adición de carbón activado durante el proceso de ozonización de microcontaminantes orgánicos en disolución acuosa [67].



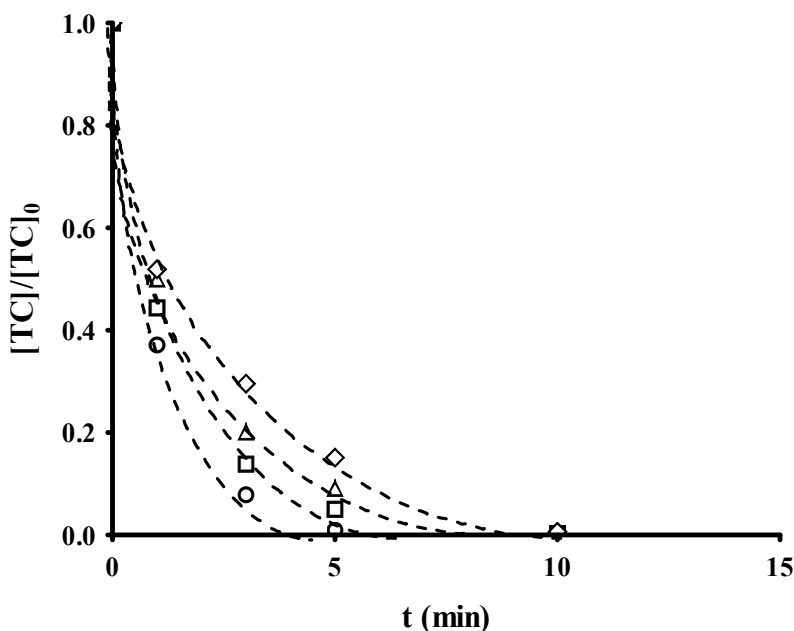
**Figura IV.12.** Evolución de la toxicidad (símbolos en blanco) y de la concentración relativa de carbono orgánico total (símbolos rellenos) de TC durante su ozonización en presencia de carbón activado; pH= 4.5;  $[TC]_0 = 100$  mg/L;  $[\text{carbón activado}] = 250$  mg/L;  $T = 298$  K.; ( $\square$ ), carbón M; ( $\Delta$ ), carbón S; ( $\diamond$ ), sin carbón.

### 3.2.4. Influencia de la composición química del agua

Con objeto de analizar la aplicabilidad del sistema  $O_3$  en aguas naturales, se han llevado a cabo experiencias de ozonización de TC en aguas superficiales, subterráneas y residuales. En la Figura IV.13 se presentan los resultados obtenidos durante el proceso de ozonización de la tetraciclina en los cuatro tipos de aguas con diferente composición química (agua ultrapura, superficial, subterránea y residual). La caracterización química de estas aguas se presenta en la Tabla III.1 del Capítulo III; así, las aguas residuales se caracterizan por presentar una alta concentración de TOC, mientras que las aguas superficiales y subterráneas presentan mayores valores de pH y alcalinidad, respectivamente.

Los resultados obtenidos (Figura IV.13) muestran que la velocidad de degradación de la tetraciclina aumenta al llevar a cabo el proceso de ozonización en agua naturales,

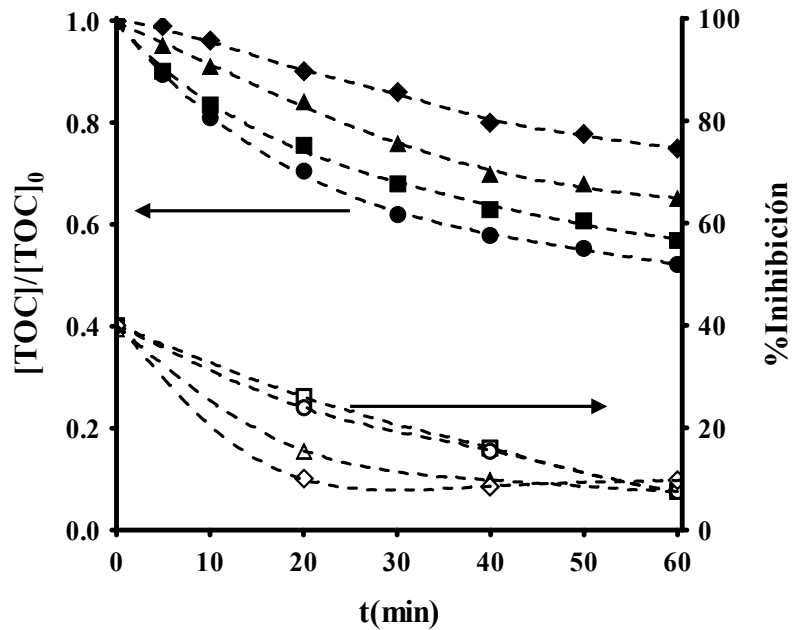
especialmente para el caso de aguas subterráneas, mientras que, al contrario de lo que cabría esperar, los resultados obtenidos para el agua residual son los más próximos a los obtenidos con agua ultrapura. En el caso de aguas las aguas subterráneas y superficiales, los resultados observados se podrían deber al hecho de que a los valores de pH básico de éstas se produce la descomposición del ozono en radicales  $\text{HO}\cdot$ , además, el papel promotor de radicales  $\text{HO}\cdot$  que tiene la materia orgánica presente en los tres tipos de aguas naturales también justifican los resultados de la Figura IV.13. Así, estudios previos realizados en este Grupo de Investigación [47,71,72] han demostrado que la interacción del ozono con la materia orgánica disuelta en el agua potencia, en una gran extensión, la generación de radicales  $\text{HO}\cdot$  en el medio.



**Figura IV.13.** Degradación de TC durante la ozonización en aguas naturales.  $T=298\text{ K}$ ;  $\text{pH}=\text{sin controlar}$ ;  $[\text{TC}]_0=100\text{ mg/L}$ ; (○), agua subterránea; (□), agua superficial; (Δ), agua residual; (◇), agua ultrapura.

En la Figura IV.14 se muestran los resultados obtenidos al evaluar la toxicidad y la concentración relativa de carbono orgánico total disuelto en función del tiempo de ozonización de TC en aguas naturales. Estos resultados muestran que la velocidad de mineralización de materia orgánica es superior en el caso de aguas naturales, especialmente en el caso de aguas subterráneas. Estos resultados indican que la

ozonización produce, no sólo la mineralización de los subproductos de oxidación de la tetraciclina, sino también de la materia orgánica disuelta presente en este tipo de aguas. Además, los resultados presentados en la Figura IV.14 muestran que, independientemente de la matriz acuosa, la toxicidad del sistema disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.



**Figura IV.14.** Evolución de la toxicidad (símbolos en blanco) y de la concentración relativa de carbono orgánico total (símbolos rellenos) durante la ozonización de TC en diferentes tipos de aguas.  $T = 298\text{K}$ ;  $[\text{TC}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ ; ( $\circ$ ), agua subterránea; ( $\square$ ), agua superficial; ( $\triangle$ ), agua residual; ( $\diamond$ ), agua ultrapura.

### 3.3. Eliminación de tetraciclina mediante el tratamiento combinado ozono-lodo biológico activado

#### 3.3.1. Acondicionamiento del reactor de tratamiento biológico con lodos activados

El estudio del sistema biológico usado para degradar la TC se llevó a cabo determinando los parámetros MLSS, RS30, IVL y DQO, con el propósito de conocer las propiedades de lodo y conocer las condiciones de mejor eficiencia para degradar la materia orgánica.

Una vez estabilizados estos parámetros, se procedió al acoplamiento del tratamiento químico (ozonización) con el tratamiento biológico. Permanentemente se alimentó el sistema biológico con nutrientes y materia orgánica (glicina), con objeto, de mantener la concentración óptima de biomasa que asegure la depuración del agua a tratar. Una fotografía del reactor biológico utilizado se presenta en la Figura IV.15.



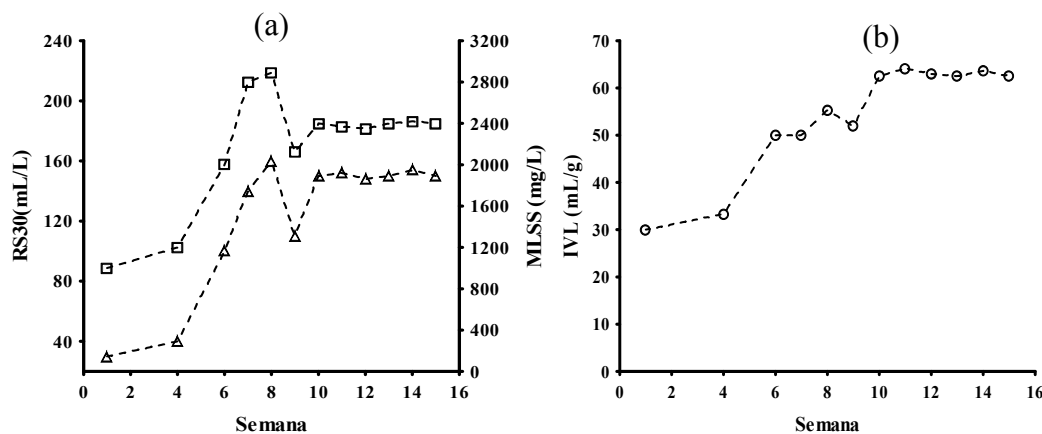
**Figura IV.15.** Reactor biológico de lodos activados, usado en este estudio.

Para procesos convencionales de tratamiento, el MLSS fluctúa entre 1500 mg/L y 3000 mg/L. La carga del lodo puede ser modificada cambiando: el flujo de entrada, la carga de DBO, el volumen del reactor o la concentración de MLSS, siendo ésta última, la única variable operacional que puede ser fácilmente alterada, ya sea aumentando o disminuyendo la purga de lodo.

En la Figura IV.16 se presenta la evolución del MLSS, RS30 y IVL en función del tiempo de incubación de los microorganismos del lodo. Los resultados obtenidos muestran que el parámetro MLSS presenta un aumento sostenido en el tiempo hasta un



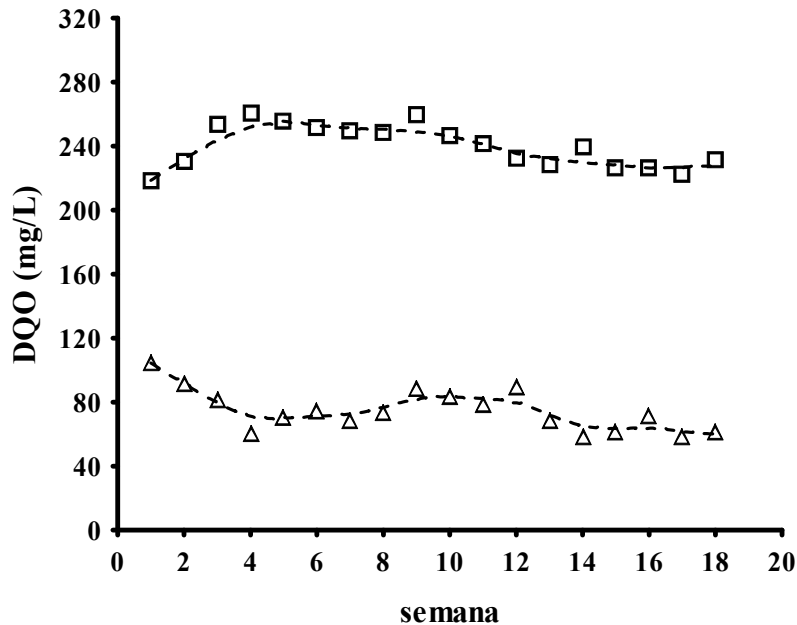
valor alrededor de 3000 mg/L, lo cual es debido al incremento de nutrientes, materia orgánica y NaOH que produjo un incremento del pH de 6.5 a 7.5. Además, se observa una disminución del MLSS en la semana número 9, lo cual se debe a la realización de una purga de lodo, ya que el aumento gradual de flujo de entrada de 0.1 L/h a 0.2 L/h, trajo consigo un aumento en la población microbiológica presente en el lodo activado. De este modo se consiguió un valor de MLSS próximo a 2400 mg/L lo que indica una carga de lodo adecuada para los procesos convencionales de tratamiento de aguas. Por otro lado, el RS30 del lodo se comporta de forma similar al MLSS, lo que indica que, en el tiempo de incubación, hay una mejora en la sedimentabilidad del lodo.



**Figura IV.16. a)** Evolución del MLSS (□) y RS30 (Δ) para el sistema de lodo activado durante el tiempo de incubación de los microorganismos. **b)** Evolución del IVL para el sistema de lodo activado durante la incubación de los microorganismos.

La relación entre ambos parámetros (RS30 y MLSS) definido como IVL (Figura IV.16 b), presenta un crecimiento gradual, lo que indica una mejora en la compactabilidad y sedimentabilidad del lodo activado con el tiempo de incubación. A partir de la semana número 10 se suministró, gradualmente, un flujo mayor de la disolución de nutrientes y materia orgánica; esto se ve reflejado en un aumento del IVL. Como se observa en la Figura IV.16b el IVL en el sistema de lodo activado fluctúa entre 30 y 70 mL/g, valores normales para una planta de lodo biológico activado convencional, donde los valores están comprendidos entre 40 y 120 mL/g.

Con el objeto de analizar la eficiencia del lodo la degradación de materia orgánica, se determinó la demanda química de oxígeno en la disolución de la alimentación a la entrada y a la salida del reactor de lodos (Figura IV.17). Como muestra la Figura IV.17, la reducción de DQO fue de aproximadamente un 70%, manteniéndose este valor en el transcurso de las semanas de aclimatación de los microorganismos.



**Figura IV.17.** Evolución de DQO, para el sistema de lodos activados durante el periodo de incubación de los microorganismos. (□), influente del reactor; (△), efluente del reactor.

Una vez conseguida la estabilidad en los parámetros de control del sistema de tratamiento biológico, el lodo se encontraba en condiciones de tratar la disolución de tetraciclina previamente ozonizada, como se expondrá en el Apartado 3.3.3.

### 3.3.2. Degradación de la tetraciclina mediante ozonización. Análisis de DQO y de DBO durante la ozonización

La relación entre los valores de DBO y DQO fue determinada en el tratamiento de ozonización a distintas concentraciones iniciales de la tetraciclina, ya que esta relación

es indicativa de la biodegradabilidad de la materia orgánica [73]. Así, un efluente se clasifica de baja biodegradabilidad si la razón DBO/DQO es menor o igual a 0.1; moderada, si la razón está comprendida entre 0.1 y 0.3 y regular, si la razón está comprendida entre 0.3 y 0.5 y, finalmente, buena, si la razón es mayor a 0.5.

En la Tabla IV.3, se muestran los valores de DBO, DQO y la relación DBO/DQO al inicio y al final del proceso de ozonización de TC, descrita en el apartado 2.2, a distintas concentraciones iniciales de TC.

**Tabla IV.3.** Valores de DBO, DQO y relación DBO/DQO al comienzo y al final del proceso de ozonización de TC durante 120 min.

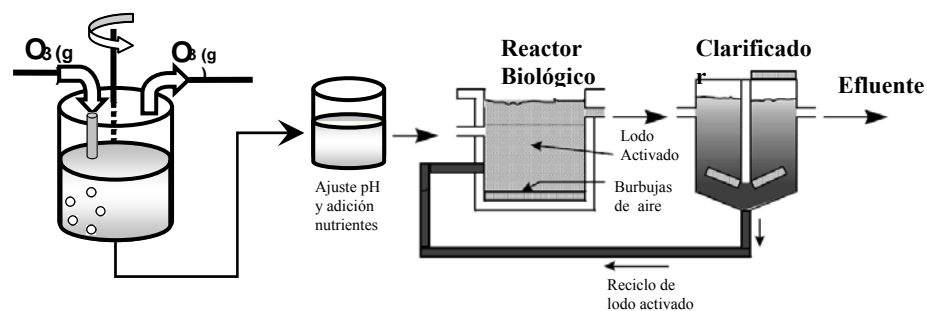
TC	DQO inicial	DQO final	DQO reducción	DBO inicial	DBO final	DBO/DQO inicial	DBO/DQO final
(mg/L)	(mgO <sub>2</sub> /L)	(mgO <sub>2</sub> /L)	(%)	(mgO <sub>2</sub> /L)	(mgO <sub>2</sub> /L)		
10	300	180	40	60	10	0.200	0.055
20	435	267	39	210	300	0.482	1.123
50	700	420	40	230	376	0.328	0.895
100	1000	418	58	300	520	0.300	1.244

En los datos de la Tabla IV.3 se observa que la capacidad del ozono para disminuir la DQO del medio es, prácticamente independiente, de la concentración de TC. El porcentaje de reducción de DQO está comprendida entre 39% y 58%. Por su parte, el análisis de la DBO muestra un claro aumento con el proceso de ozonización cuando la concentración inicial de TC es superior a 20 mg/L lo que indica que los compuestos obtenidos al ozonizar la TC son más biodegradables que la propia TC.

Este hecho queda confirmado por los elevados valores de la relación DBO/DQO obtenidos al final del proceso de ozonización de la TC. Estos resultados indican claramente que la disolución ozonizada se encuentra en buenas condiciones para poder ser biodegradada por un tratamiento con lodo activado.

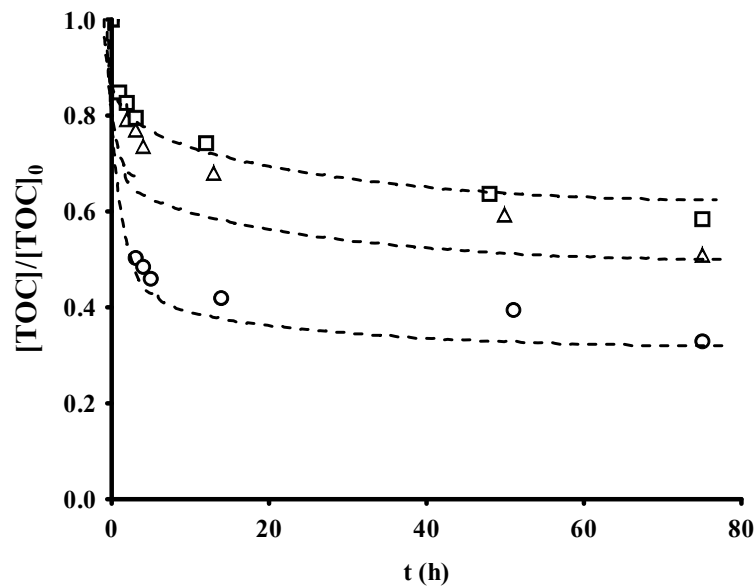
### 3.3.3. Tratamiento combinado de ozonización-lodo biológico activado para la degradación de TC

De acuerdo con lo expuesto en los apartados anteriores, se ha llevado a cabo el análisis de la efectividad del tratamiento combinado de ozonización y lodos biológicos activados para la eliminación de tetraciclina. El esquema de las dos etapas de este tratamiento se exponen en la Figura IV.18. Así, inicialmente la disolución acuosa de TC (50 mg/L) se ozonizó durante diferentes periodos de tiempo (30 min, 60 min, 120 min). Una vez finalizado este tratamiento, se ajusto el pH de la disolución hasta un valor de 7.5 y se adicionaron los nutrientes correspondientes. Posteriormente, ésta se llevó al reactor biológico, durante un periodo de 80 horas. Al final del tratamiento de ozonización y del tratamiento biológico se determinó el TOC; además, también se determinón la DQO y la DBO al comienzo y al final del tratamiento biológico. Para completar este estudio, al final del tratamiento biológico se analizarón los parámetros de funcionamiento del lodo activado (MLSS, RS30 y IVL).



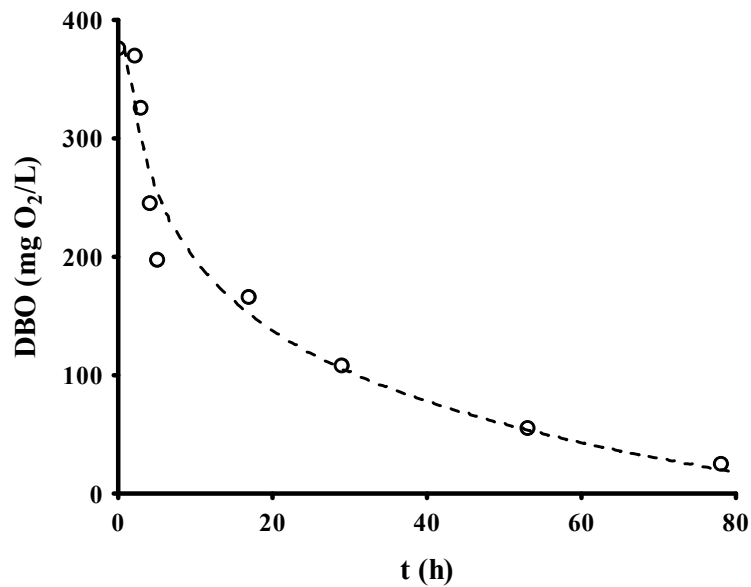
**Figura IV.18.** Diagrama de tratamiento combinado ozono- lodo activado utilizado en el tratamiento de TC.

La eliminación de carbono orgánico total en función del tiempo de tratamiento en los dos sistemas combinados se muestra en la Figura IV.19; en ella se observa que la eliminación del TOC es mayor en los primeros tiempos del tratamiento biológico, lo cual verifica el aumento de la biodegradabilidad de TC después de la ozonización.



**Figura IV.19.** Eliminación de TOC en función del tiempo de tratamiento biológico para el sistema combinado ozono-lodos activados en el tratamiento de la TC.  $[TC]_0=50\text{mg/L}$ . ( $\square$ ), 30 min ozonización TC; ( $\triangle$ ), 60 min ozonización TC; ( $\circ$ ), 120 min ozonización TC.

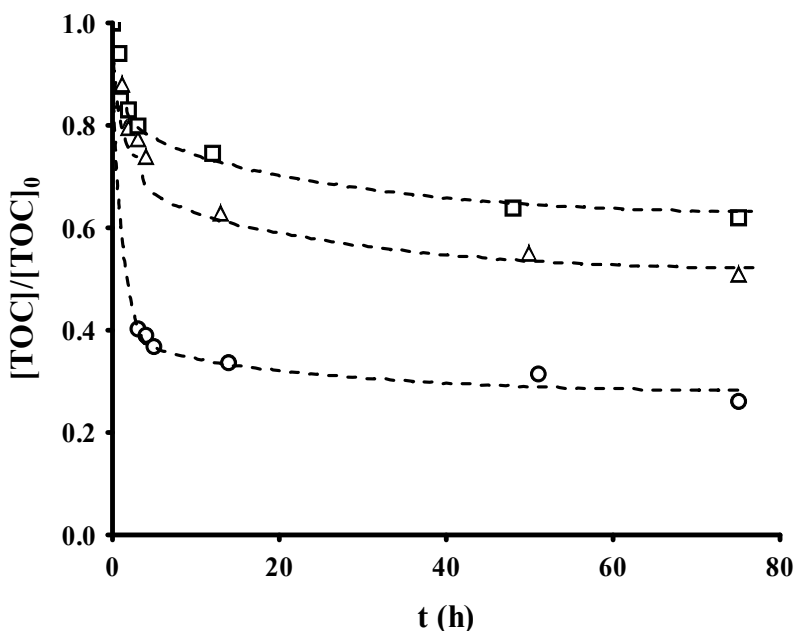
La Figura IV.20 muestra, a modo de ejemplo, la eliminación de DBO durante el tratamiento biológico de una muestra ozonizada durante 120 min.



**Figura IV.20.** Demanda bioquímica de oxígeno en función del tiempo de tratamiento biológico para el sistema combinado ozono-lodos activados en el tratamiento de la TC.  $[TC]_0=50\text{mg/L}$ . Tiempo de ozonización=120 min.

En la Figura IV.20 se observa una disminución considerable de este parámetro siendo el valor de DBO inicial de 376 mgO<sub>2</sub>/L y al final de 30 mgO<sub>2</sub>/L. Esta disminución de DBO se debe a que la ozonización transforma las moléculas de TC en fracciones químicas más pequeñas, las cuales son metabolizadas por los microorganismos presentes en el lodo.

Por otro lado, para completar el estudio de la efectividad de este tratamiento combinado, se realizó la evaluación de la DQO (Figura IV.20), la cual determina la cantidad de compuestos oxidables presentes en el agua, ya sean de origen orgánico o mineral.



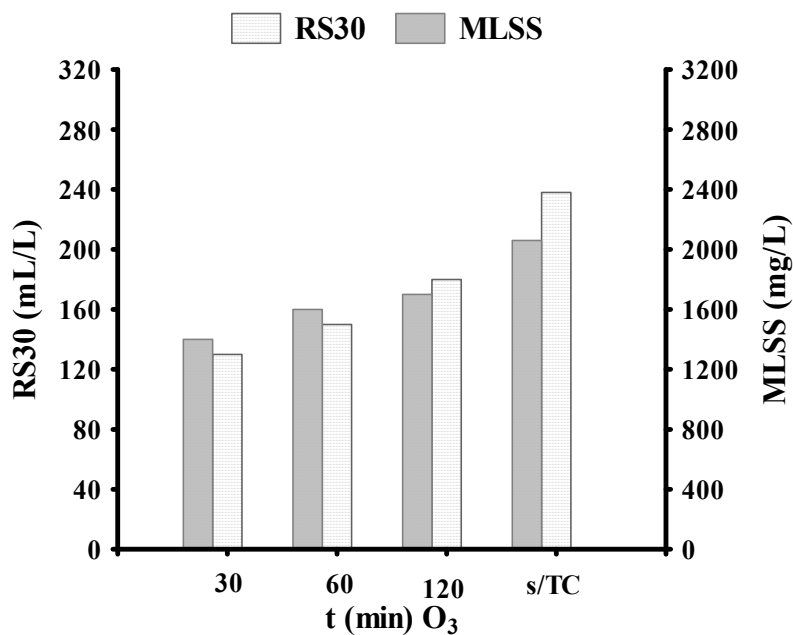
**Figura IV.21.** Evolución de la DQO durante la etapa biológica del sistema ozono- lodos activado en el tratamiento de TC. (□), 30 min de ozonización, (Δ), 60 min de ozonización ; (○), 120 min de ozonización.

Como muestra la Figura IV.21 los valores de DQO disminuyen progresivamente con el tiempo de tratamiento biológico. Así en el caso de la muestra ozonizada durante 120 min, la DQO se redujo de 420 mg/L a 66 mg/L. Esta alta disminución de la demanda química de oxígeno durante el tratamiento biológico se debe a que la disolución de entrada al reactor biológico contenía una gran cantidad de residuos orgánicos biodegradables debido a la ozonización de la TC. Este hecho queda puesto de

manifiesto con el mayor descenso de la DQO en la muestra sometida a un mayor tiempo de ozonización (120 min).

Todos los resultados expuestos ponen de manifiesto la gran eficacia de este sistema combinado de tratamiento de aguas para eliminar TC, puesto que, además de reducir considerablemente el TOC, mineralizando una elevada fracción de la materia orgánica disuelta en el agua, produce, también, una disminución considerable de DQO y DBO.

Además de la determinación de DQO, DBO y TOC, se realizó la determinación de RS30, MLSS y IVL, al final de dicho tratamiento para observar el efecto del contaminante en el sistema de lodo activado. La Figura IV.22 muestra el valor de estos parámetros al final del tratamiento de las muestras ozonizadas durante diferentes periodos de tiempo.



**Figura IV.22.** Evolución del MLSS y RS30 del lodo biológico activado después del tratamiento de muestras de TC ozonizadas durante diferentes periodos de tiempo.

En la Figura IV.22 se observa una disminución de la población de microorganismos cuando se le agregan las muestras ozonizadas al sistema de lodo activado, esta disminución es más acentuada a medida que disminuye el tiempo de ozonización. Ello es debido a la toxicidad que presentan estas muestras, la cual, como se observó en la

Figura IV.7 disminuye con el tiempo de ozonización. Estos resultados ponen de manifiesto, como hemos comprobado experimentalmente, que una disolución de TC sin ozonizar no podría ser tratada en el reactor biológico puesto que destruye los microorganismos presentes. Estos resultados concuerdan con los encontrados en bibliografía [74].

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que, independientemente de la tetraciclina estudiada, después de 10 min de tratamiento de ozonización, la degradación de las tetraciclinas es completa.

La evolución de la concentración de carbono orgánico total y toxicidad del medio, en función del tiempo de ozonización de las tetraciclinas, muestra que el TOC experimenta un ligero descenso con el tiempo de tratamiento. Así, la concentración de TOC se reduce tan sólo en un 40 % tras 120 min de ozonización, indicando que el ozono no tiene el potencial oxidante suficiente como para provocar la transformación total de la materia orgánica disuelta en CO<sub>2</sub>. Es interesante destacar que la toxicidad del medio durante la ozonización de las tres tetraciclinas disminuye con el tiempo de ozonización. Estos resultados indican que los compuestos de degradación son menos tóxicos que las TCs originales y, además, que la toxicidad de los mismos disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.

La degradación de TCs durante la ozonización aumenta significativamente con el pH del medio. Esto se debe a dos hechos motivados por el aumento del pH: i) la principal causa es el incremento de radicales hidroxilos en disolución debido a la descomposición del ozono por acción de los iones hidroxilos y ii) de acuerdo con los valores de pKa de las tetraciclinas, al aumentar el pH del medio, la tetraciclina se desprotona, por lo que se produce una mayor densidad electrónica sobre el anillo, y por lo tanto, una mayor afinidad por el ozono.



La presencia de  $H_2O_2$  durante el proceso de ozonización de TC incrementa considerablemente, la velocidad de eliminación de ésta. La gran eficacia mostrada por el sistema  $O_3/H_2O_2$  se debe a una mayor extensión del proceso de transformación del ozono en radicales  $HO\bullet$ , los cuales reaccionan muy rápidamente con TC. Además, el sistema  $O_3/H_2O_2$  tiene la suficiente capacidad oxidante como para alcanzar la mineralización de una elevada fracción de la materia orgánica disuelta.

La presencia de carbón activado durante la ozonización aumenta la velocidad de eliminación de TC. Ello es debido a la generación adicional de radicales  $HO\bullet$  en el sistema, los cuales tienen mayor poder oxidante que el  $O_3$ . La presencia de carbón activado también produce una ligera disminución en la concentración de carbono orgánico total disuelto y una reducción en la toxicidad del medio. Ambos hechos se justifican teniendo en cuenta: i) las propiedades adsorbentes de este material, que puede retirar parte de los compuestos de degradación de la TC, los cuales tienen menor tamaño molecular que la tetraciclina original y, principalmente, ii) su capacidad para transformar el ozono disuelto en  $HO\bullet$ , con lo que el sistema depurativo se hace más eficaz, potenciando la mineralización de los compuestos orgánicos disueltos.

La velocidad de ozonización de la TC aumenta al llevar a cabo el proceso en aguas naturales (superficial, subterránea y residual), lo cual es debido a la presencia de materia orgánica natural que actúa potenciando la generación de radicales  $HO\bullet$  a partir del ozono. Además, la extensión en la mineralización de la materia orgánica es superior en el caso de aguas naturales, especialmente en el caso de aguas residuales. Estos resultados indican que la ozonización produce, no sólo la mineralización de los subproductos de oxidación de la tetraciclina, sino también de la materia orgánica disuelta presente en este tipo de aguas.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la gran efectividad del sistema combinado ozono-lodo biológico activado para degradar la TC y mineralizar sus compuestos de degradación. Así, se ha comprobado que la ozonización de la tetraciclina produce compuestos metabolizables por los microorganismos de los lodos activados, lo que conlleva una gran reducción de TOC, DQO y DBO después del tratamiento biológico

de las muestras ozonizadas. La reducción de estos parámetros fue más drástica a medida que aumenta el tiempo de ozonización de la TC previo al tratamiento biológico.

Se han determinado las características de los lodos activados (MLSS, RS30, IVL) después del tratamiento biológico de las muestras ozonizadas y los resultados obtenidos indican una disminución de la población de microorganismos al disminuir el tiempo de ozonización de la muestra tratada en el reactor biológico, lo que pone de manifiesto la disminución de la toxicidad de las muestras a medida que aumenta el tiempo de ozonización de la TC. Se ha comprobado que las disoluciones acuosas de TC destruyen completamente la población microbiológica; por ello, es necesario someterlas a un proceso de ozonización previo al tratamiento biológico.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Degremont. Water Treatment Handbook 1991.
- [2] Locatelli MAF, Sodré FF, Jardim WF. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2010;1-9.
- [3] Chang X, Meyer MT, Liu X, Zhao Q, Chen H, Chen J- et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. *Environ. Pollut.* 2010;158:1444-50.
- [4] Le-Minh N, Khan SJ, Drewes JE, Stuetz RM. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research* 2010;44:4295-323.
- [5] Pena A, Paulo M, Silva LJG, Seifrtová M, Lino CM, Solich P. Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: A pilot study in Portugal. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010;396:2929-36.
- [6] Li D, Yu T, Zhang Y, Yang M, Li Z, Liu M et al. Antibiotic resistance characteristics of environmental bacteria from an oxytetracycline production wastewater treatment plant and the receiving river. *Appl. Environ. Microbiol.* 2010;76:3444-51.
- [7] West BM, Liggitt P, Clemans DL, Francoeur SN. Antibiotic Resistance, Gene Transfer, and Water Quality Patterns Observed in Waterways near CAFO Farms and Wastewater Treatment Facilities. *Water Air Soil Pollut.* 2010:1-17.
- [8] Börjesson S, Mattsson A, Lindgren P-. Genes encoding tetracycline resistance in a full-scale municipal wastewater treatment plant investigated during one year. *J. Water Health* 2010;8:247-56.

- [9] Pena A, Albert-Garcia JR, Silva LJG, Lino CM, Calatayud JM. Photo-induced fluorescence of magnesium derivatives of tetracycline antibiotics in wastewater samples. *J. Hazard. Mater.* 2010;179:409-14.
- [10] Contreras Iglesias S. degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone. 2003.
- [11] Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* 2010;78:533-40.
- [12] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 2009;35:402-17.
- [13] Sánchez-Polo M, Méndez-Díaz JD, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo MI, Ferro-García MA. Influence of presence of tannic acid on removal of sodium dodecylbenzenesulphonate by O<sub>3</sub> and advanced oxidation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2009;84:367-75.
- [14] Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science and Engineering* 2006;28:353-414.
- [15] Huber MM, Canonica S, Park G-, Von Gunten U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology* 2003;37:1016-24.
- [16] Camel V, Bermond A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research* 1998;32:3208-22.
- [17] Strickland AF, Perkins WS. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Text Chem Color* 1995;27:11-5.

- [18] Ciardelli G, Ranieri N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research* 2001;35:567-72.
- [19] Liakou S, Kornaros M, Lyberatos G. pretreatment of azo dyes using ozone. *Water Science and Technology* 1997;36:155-63.
- [20] Hoigne J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds. *Water Research* 1983;17:173-83.
- [21] Dore M, Merlet N, Legube B, Croue JP. Interactions between ozone, halogens and organic compounds. *Ozone: Science and Engineering* 1988;10:153-72.
- [22] Alder MG, Hill GR. The kinetics and mechanism of hydroxide ion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1950;72:1884-6.
- [23] Chu W, Ma C-. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Water Research* 2000;34:3153-60.
- [24] Gordon G. The chemistry and reactions of ozone in our environment. *Prog. Nuclear Energy* 1995;29:89-96.
- [25] Hoigne J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research* 1976;10:377-86.
- [26] Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 1993;93:671-98.
- [27] Domenech-Xavier L, Marta I, Jardim Wilson F. Procesos Avanzados de Oxidación Para la Eliminación de Contaminantes Red Cytel VIII-G, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires 2001;1:3-26.
- [28] Scott JP, Ollis DF. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environ. Prog.* 1995;14:88-103.

- [29] Glaze WH, Beltran F, Tuhkanen T, Kang J. Chemical models of advanced oxidation processes. *Water pollution research journal of Canada* 1992;27:23-42.
- [30] Huang CP, Dong C, Tang Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.* 1993;13:361-77.
- [31] Glaze WH, Kang J, Chapin DH. Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Engineering* 1987;9:335-52.
- [32] Matatov-Meytal YI, Sheintuch M. Catalytic Abatement of Water Pollutants. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1998;37:309-26.
- [33] Matatov-Meytal YI, Sheintuch M. Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1997;36:4374-80.
- [34] Li L, Ye W, Zhang Q, Sun F, Lu P, Li X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2009;170:411-6.
- [35] Li X, Zhang Q, Tang L, Lu P, Sun F, Li L. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. *J. Hazard. Mater.* 2009;163:115-20.
- [36] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone. *Carbon* 2003;41:303-7.
- [37] Radovic LR, Rodriguez-Reinoso F. Carbon Materials in Catalysis. *Chemistry and Physics of Carbon* 1997;25:243.
- [38] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today* 1999;53:61-72.
- [39] Li X, Huang R, Zhang Q, Yang W, Li L. catalytic ozonation for the degradation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution by ni supported activated carbon. 2010 4th

International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE 2010 2010.

[40] Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003;46:639-69.

[41] Wang J, Zhou Y, Zhu W, He X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC. *J. Hazard. Mater.* 2009.

[42] Zaror CA. Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1997;70:21-8.

[43] Jans U, Hoigné J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone: Science and Engineering* 1998;20:67-90.

[44] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002;39:319-29.

[45] Valdés H, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Zaror CA. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir* 2002;18:2111-6.

[46] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Ozonation of naphthalenesulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons. *Langmuir* 2004;20:9217-22.

[47] Sánchez-Polo M, Von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into  $\cdot\text{OH}$  radicals: Influence of operational parameters. *Water Research* 2005;39:3189-98.

[48] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons. *Carbon* 2002;40:2685-91.

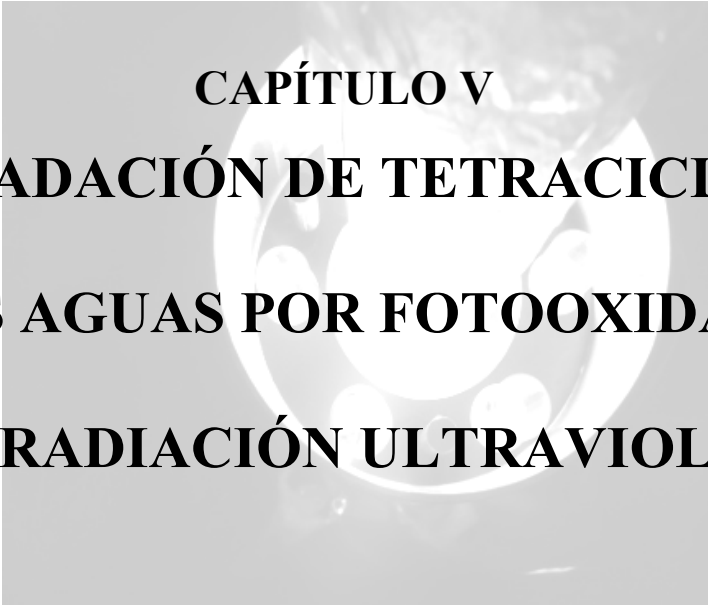
- [49] Beltrán FJ, Pocostales P, Alvarez P, Oropesa A. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2009;163:768-76.
- [50] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system. *Water Research* 2008;42:4163-71.
- [51] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Prados-Joya G, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. *J. Hazard. Mater.* 2010;1-3:880-6.
- [52] Ganczarczyk JJ. Activated sludge process: Theory and practice. *Pollution Engineering and Technology Series* 1983;23:270.
- [53] Shahalam ABM, Al-Smadi BM. A wastewater treatment system with optimal control of biomass starvation. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering* 1993;28:1751-69.
- [54] Allen HK, Donato J, Wang HH, Cloud-Hansen KA, Davies J, Handelsman J. Call of the wild: Antibiotic resistance genes in natural environments. *Nat. Rev. Microbiol.* 2010;8:251-9.
- [55] Figueredo A, Campos J, Ruiz J. Protozoos como bioindicadores en procesos de depuración biológica. *Tecnología Del Agua* 1996;155:33-41.
- [56] Li K, Yediler A, Yang M, Schulte-Hostede S, Wong MH. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere* 2008;72:473-8.
- [57] Uslu MO, Balcioglu IA. Ozonation of animal wastes containing oxytetracycline. *Ozone: Science and Engineering* 2008;30:290-9.
- [58] Kim S, Eichhorn P, Jensen JN, Weber AS, Aga DS. Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. *Environmental Science and Technology* 2005;39:5816-23.



- [59] Prado N, Ochoa J, Amrane A. Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 2009.
- [60] Prado N, Montéléon C, Ochoa J, Amrane A. Evaluation of the toxicity of veterinary antibiotics on activated sludge using modified Sturm tests - Application to tetracycline and tylosine antibiotics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010;85:471-7.
- [61] Eckenfelder Jr. WW, Musterman JL. Treatment and pretreatment requirements for industrial wastewaters in municipal activated sludge plants. *Water Science and Technology* 1994;29:79-88.
- [62] Bader H, Hoigne J. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research* 1981;15:449-56.
- [63] Water quality-Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test). Part 2. Method using liquid-dried bacteria. *Water Quality - Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of Vibrio Fischeri (Luminescent Bacteria Test) - Part 2: Method Using Liquid-dried Bacteria* 1998.
- [64] Dalmázio I, Almeida MO, Augusti R, Alves TMA. Monitoring the Degradation of Tetracycline by Ozone in Aqueous Medium Via Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 2007;18:679-87.
- [65] Von Sonntag C, Dowideit P, Fang X, Mertens R, Pan X, Schuchmann MN et al. the fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Science and Technology* 1997;35:9-15.
- [66] Sánchez-Polo M, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon. *Carbon* 2005;43:962-9.
- [67] Sánchez-Polo M, Salhi E, Rivera-Utrilla J, Von Gunten U. Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes. *Ozone: Science and Engineering* 2006;28:237-45.

- [68] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Mondaca MA, Zaror CA. Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2002;77:883-90.
- [69] Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2009;170:298-305.
- [70] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Prados-Joya G, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. *J. Hazard. Mater.* 2009.
- [71] Méndez-cute, az J, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Canonica S, von Gunten U. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals. *Chem. Eng. J.* 2010;163:300-6.
- [72] Méndez-Díaz JD, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo MI. Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems. *Water Research* 2009;43:1621-9.
- [73] Snoeyink VL, Jenkins D. *Química del Agua* 1995.
- [74] Halling-Sørensen B, Sengeløv G, Tjørnelund J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2002;42:263-71.





**CAPÍTULO V**  
**DEGRADACIÓN DE TETRACICLINAS**  
**DE LAS AGUAS POR FOTOOXIDACIÓN**  
**CON RADIACIÓN ULTRAVIOLETA**



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Procesos avanzados de oxidación basados en la radiación UV

La resistencia de algunos compuestos a los tratamientos convencionales ha incentivado la investigación de métodos alternativos. Dentro de éstos cabe destacar la fotooxidación, basada en la adición de energía radiante a un sistema, produciendo moléculas electrónicamente excitadas en diferentes estados que pueden sufrir, entre otros procesos, homólisis, heterólisis o fotoionización, siendo, en la mayoría de los casos, la ruptura homolítica la predominante, lo que origina la formación de radicales que dan lugar a complejas reacciones en cadena. Además, la absorción de luz en el rango de la radiación visible y ultravioleta, puede modificar la energía interna de las moléculas, proporcionando transiciones electrónicas entre los niveles energéticos [1].

Los métodos basados en la acción de la luz utilizan normalmente radiación ultravioleta (UV) debido a la mayor energía de sus fotones. La radiación ultravioleta por si misma (fotólisis), no constituye un proceso de oxidación avanzada, presentando además, de forma general, una baja eficacia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en aguas en comparación con otros procesos que implican la generación de radicales hidroxilo.

Para analizar la efectividad de un determinado método fotoquímico se deben considerar tres aspectos fundamentales [2]:

- Capacidad de absorber radiación de la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar.
- Rendimiento cuántico<sup>1</sup> de estos compuestos.
- Estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación.

La eficacia del proceso degradativo depende de factores tales como la longitud de onda de la radiación<sup>2</sup> ( $\lambda$ ), la capacidad de absorción molar del compuesto ( $\epsilon$ ) y de su

---

<sup>1</sup> El rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos, existiendo diferentes métodos para su determinación [3].

rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) [3]. Todos estos parámetros están relacionados mediante la siguiente ecuación:

$$k_{\lambda} = \Phi_{\lambda} \cdot 2.303 \cdot E_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda} \quad \text{V.1}$$

Donde:

$k_{\lambda}$ : Constante cinética de degradación a una determinada  $\lambda$  ( $s^{-1}$ ).

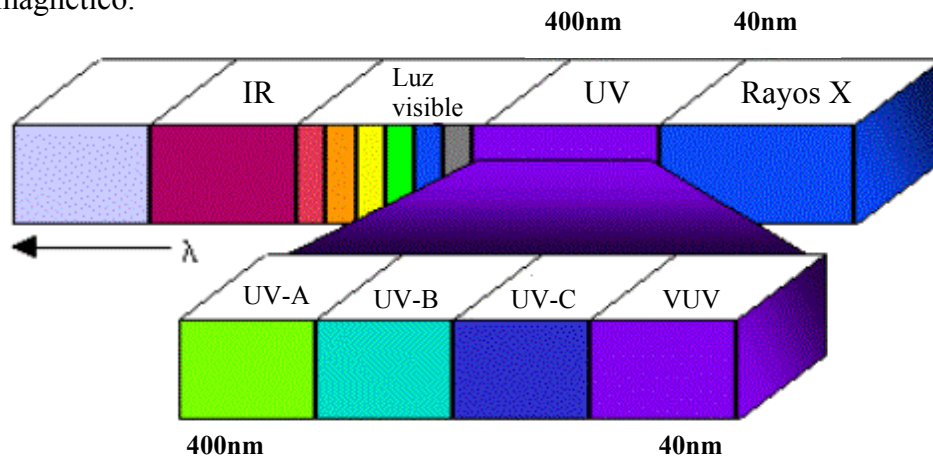
$E_{\lambda}$ : Energía emitida por la fuente ( $\text{Einstein} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ).

$\varepsilon_{\lambda}$ : Coeficiente de absorción del compuesto a la  $\lambda$  considerada ( $m^2 \cdot mol^{-1}$ ).

$\Phi_{\lambda}$ : Rendimiento cuántico a la  $\lambda$  considerada ( $mol \cdot Einstein^{-1}$ ).

## 1.2. Radiación ultravioleta

La radiación ultravioleta es el componente del espectro electromagnético situado entre los rayos X y la luz visible, su longitud de onda está comprendida entre 40 nm y 400 nm. En la Figura V.1 se describen las regiones que contiene el espectro electromagnético.



**Figura V.1.** Espectro electromagnético.

El espectro UV se divide en cuatro regiones que se designa como: UV-A, UV-B, y UV-C y VUV. La región UV-A, u onda larga ultravioleta, cuya longitud de onda está comprendida entre 325 y 390 nm, es poco útil en el tratamiento de las aguas [4]. La región UV-B u onda media ultravioleta, tiene una longitud de onda comprendida entre

<sup>2</sup> La radiación más utilizada para la fotólisis es aquella con una  $\lambda$  comprendida entre 200-400 nm.

295 y 325 nm. La región UV-C, denominada “germicida” u onda corta ultravioleta, de longitud de onda entre 200 y 295 nm, es la más utilizada en el tratamiento de aguas. La región VUV denominada ultravioleta de vacío, comprende longitudes de onda comprendidas entre 40 y 200 nm. Se denomina así debido a que el nitrógeno atmosférico absorbe este tipo de radiación, por lo que se debe efectuar el vacío para poder excluir la absorbancia de este gas de la absorbancia del compuesto en estudio.

### 1.3. Fuentes de radiación ultravioleta

Los sistemas de tratamiento con luz ultravioleta funcionan con lámparas que emiten radiación cuyo espectro depende de la presión en el interior de la lámpara. Las lámparas convencionales (de baja y media presión) consisten en un tubo cilíndrico de cuarzo sellado, equipado con electrodos de tungsteno en los extremos, que contienen mercurio metal y un gas inerte (generalmente argón). El espectro resultante del paso de la corriente eléctrica depende de la presión del vapor en el interior de la lámpara.

Las lámparas de radiación ultravioleta se pueden dividir en: i) lámparas de baja presión (de 0.001 a 0.01 bares de presión de gas) y ii) lámparas de media presión (de 1 a 2 bares de presión de gas). Existen importantes diferencias respecto a la energía y los espectros emitidos por ambas, lo cual repercute en la eficiencia de cada tipo de lámpara.

El átomo de mercurio presenta un determinado número de líneas espectrales dentro de las regiones UV-C, UV-A y luz visible. Este fenómeno se utiliza para la generación de la luz UV-C. El proceso consiste en el paso de una corriente eléctrica que fluye de un electrodo negativo (ánodo) a un electrodo positivo (cátodo). En la ruta entre el ánodo y el cátodo el átomo de mercurio se excita debido a la descarga eléctrica sobre los electrodos. Al producirse la colisión entre el átomo de mercurio y un ion o un electrón, se excita el electrón de Hg en su banda estable, es decir, se promociona a una banda de energía más elevada. Durante el decaimiento desde el estado de energía más alto hacia su banda estable, se produce una descarga de energía cuántica, es decir, un fotón. El fotón tiene físicamente una longitud de onda determinada y sumamente específica.



Cuando se aplica un voltaje elevado a través de los electrodos, el gas inerte se ioniza:



El átomo de argón electrónicamente excitado puede excitar y, posteriormente, ionizar al átomo de mercurio:



El átomo de mercurio electrónicamente excitado puede perder su energía emitiendo radiación.

La banda UV-A, por ejemplo, tiene aplicación en fumigaciones debido a que resulta atrayente a los insectos voladores; la banda UV-A, combinada con la UV-B, se emplea para lámparas bronceadoras. La radiación germicida se concentra en la banda UV-C y una parte de la banda UV-B, con longitudes de onda comprendidas entre 200 y 315 nanómetros, teniendo su efectividad máxima a los 260 nanómetros [5].

En los procesos de tratamientos de aguas por fotooxidación, las lámparas pueden estar suspendidas fuera del agua o sumergidas en su interior. Debido a que los vidrios ordinarios atenúan casi por completo la energía correspondiente a la radiación UV, en la fabricación de las lámparas, debe utilizarse un vidrio especial o de cuarzo para asegurar su transmisión [6].

### 1.3.1. Lámparas UV de baja presión

En las lámparas de baja presión, denominadas también monocromáticas, la excitación de los electrones se limita a una colisión elástica que da lugar a un fotón de baja energía, que posee una longitud de onda de 253.7 nm, equivalente a 4,89 eV, energía suficiente para producir rupturas homolíticas y heterolíticas en moléculas. La eficiencia energética

es un 33% de la entrada total de energía [7]. Estas características hacen que estas lámparas sean las más usadas en el tratamiento de las aguas.

Se fabrican con potencias de 15 hasta 200 W de radiación UV. La intensidad de luz ultravioleta puede ser incrementada aumentando el número de lámparas instaladas, de acuerdo al flujo y calidad del agua.

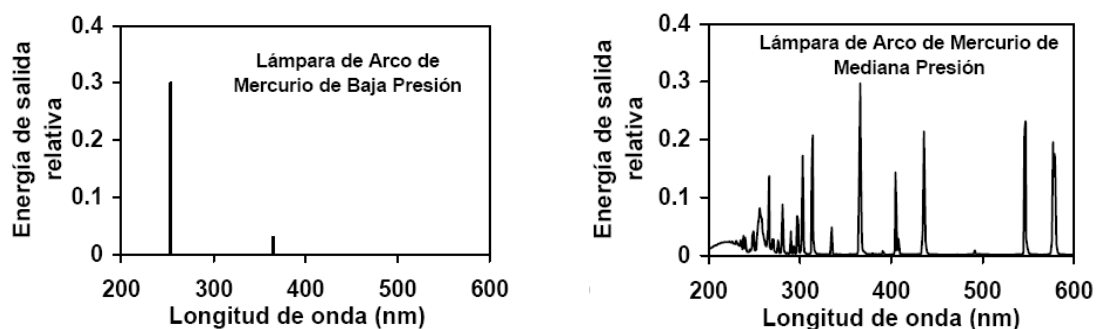
### **1.3.2. Lámparas UV de media presión**

Las lámparas de media presión emiten en un espectro que abarca los rangos de la luz ultravioleta, luz visible y luz infrarroja, por lo cual también recibe el nombre de radiación policromática. Las longitudes de onda emitidas cubren totalmente la banda UV germicida, incluyendo la longitud de onda de 260 nm, que es donde se maximiza la efectividad para romper de forma efectiva la molécula de ADN. Así casi todos los microorganismos presentes en el agua son dañados simultáneamente en un cortísimo periodo de exposición, afectando no sólo las cadenas de ADN, sino también las del ARN, causando su total y permanente inactivación [5].

Una lámpara de media presión produce de 10 a 20 veces más energía UV que la lámpara de baja presión, por lo que una de ellas puede reemplazar más de 50 lámparas de baja presión. La eficiencia de energía de los emisores de media presión más comunes oscila en el rango del 10% al 14% de la entrada de energía total.

Las lámparas están diseñadas para operar a una potencia de arco eléctrico relativamente alta, de 48 a 126 watts/cm [8]. De igual manera, la temperatura de la pared de la lámpara se encuentra entre 650 y 850 °C y todo el mercurio dentro de la lámpara se vaporiza a una presión de vapor cercana a 13 kPa. Debido a la alta temperatura del plasma dentro de la lámpara de media presión, el mercurio vaporizado se encuentra en varios estados de excitación. El paso desde los niveles excitados a un nivel de energía menor da como resultado la liberación de luz con diferentes longitudes de onda. En

consecuencia, la salida espectral de una lámpara de media presión consta de numerosos picos con un continuo de UV por debajo de 245 nm. (Figura V.2).



**Figura V.2.** Espectro de rendimiento de lámparas de arco de mercurio de baja y mediana presión.

#### 1.4. Reacciones fotoquímicas directas

La absorción de luz por parte de una molécula puede dar lugar a la rotura de enlaces y a su transformación en otras sustancias estables, o bien a la formación de intermedios de vidas cortas y muy reactivos, que inducen la transformación química de otras especies presentes en el medio. En el primer caso se habla de reacciones fotoquímicas directas y en el segundo caso de reacciones fotoquímicas indirectas.

En el tratamiento de aguas y efluentes acuosos mediante radiación UV se puede usar el proceso fotolítico directo, sin adición de reactivos químicos. La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula desde el estado fundamental a un estado excitado singlete, que puede sufrir un cruce intersistema para dar un estado triplete. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica origina radicales que inician reacciones en cadena y producen productos finales de más bajo peso molecular. En presencia de oxígeno, son posibles reacciones adicionales en las que se genera el radical superóxido, este radical puede degradar compuestos aromáticos sustituidos con alta absorción en el rango UV. La fotólisis directa es importante cuando se tratan compuestos que no reaccionan o reaccionan muy lentamente con  $\text{HO}\cdot$ , como  $\text{NO}_2^-$  o compuestos halogenados [9].

### 1.5. Reacciones fotoquímicas indirectas

La eficiencia en el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua mejora si se combina la radiación ultravioleta con un agente oxidante (peróxido de hidrógeno, ozono, etc.) o con un catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) [10]. La velocidad de reacción resulta ser mayor de lo que se espera si se considera la suma de los tratamientos por separado, ya que se produce un efecto sinérgico que provoca que el resultado sea superior al efecto aditivo. La magnitud de la sinergia puede ser muy variable, ya que el sistema puede tener interferencias importantes debidas a los intermedios de reacción y demás sustancias que puedan estar presentes en el agua [11].

La capacidad de los sistemas UV/oxidante para oxidar un mayor número de compuestos con una cinética más rápida, se debe a que se favorece la formación de radicales hidroxilos, principio básico de los procesos avanzados de oxidación. En estos procesos, la luz absorbida por las especies precursoras da lugar a que éstas se transformen en especies muy reactivas, tales como: radicales inorgánicos y orgánicos, electrones solvatados, especies metálicas reducidas, etc., y salvo estas últimas, su vida media es muy corta [9].

Como se ha mencionado anteriormente, los radicales hidroxilos se pueden generar, en medio acuoso, a partir de procesos fotoquímicos indirectos. En la Tabla V.1 se indican algunos de estos procesos, junto con la longitud de onda a la que tienen lugar.

**Tabla V.1.** Procesos fotoquímicos que dan lugar a radicales hidroxilos en medio acuoso [9].

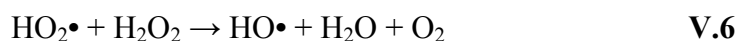
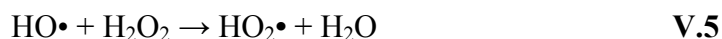
Reacción fotoquímica	$\lambda(\text{nm})$
$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{HO}\cdot$	400
$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}\cdot$	350
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{HO}\cdot$	350
$\text{Fe}(\text{OH})^2 + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot$	400
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}\cdot + \text{O}_2$	310
$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HO}\cdot$	308

### 1.5.1. Sistema de tratamiento basado en radiación ultravioleta/peróxido de hidrógeno (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La combinación de radiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno es especialmente interesante cuando se desea obtener un agua con un alto grado de pureza, este proceso es capaz de destruir los contaminantes orgánicos más difíciles de degradar [10-16].

En el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la ruptura de la molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante la radiación UV tiene lugar con un gran rendimiento cuántico ( $\Phi_{\text{HO}\cdot}=0.98$ ), por lo que produce, prácticamente, dos radicales HO• por cada molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [17]. Un inconveniente a tener en cuenta es el bajo coeficiente de absorción molar del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que hace necesario establecer condiciones de flujo turbulento para evitar que zonas de la disolución queden sin tratar.

El bajo coeficiente de absorción molar del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podría compensarse aumentando la cantidad del reactivo, sin embargo, los radicales HO• generados también pueden reaccionar con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sobre todo si éste se encuentra en altas concentraciones (Reacciones V.5-8). Por lo tanto, un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inhibe el proceso de degradación de los contaminantes en disolución [17].



Hay que tener en cuenta que la fotólisis del peróxido de hidrógeno puede verse afectada por la presencia de partículas en suspensión u otras especies absorbentes. Además la presencia de otras especies reactivas en el agua, como carbonatos, bicarbonatos, sustancias húmicas o iones fosfato, puede afectar al grado de degradación de los contaminantes orgánicos por el consumo de radicales hidroxilo [18].

Mientras que la efectividad de la fotooxidación directa esta gobernada por el espectro de absorción de los contaminantes y el rendimiento cuántico del proceso, el mecanismo dominante al adicionar  $H_2O_2$  durante la fotooxidación viene determinado por la alta reactividad de los radicales hidroxilo, requiriendo, en este caso, dosis menores de radiación UV [19].

### 1.6. Efecto del tipo de matriz (agua) en el proceso de fotólisis

En teoría, con este método se puede alcanzar cualquier grado de destrucción de contaminantes e inactivación de microorganismos; sin embargo, existen varios factores que atenúan la penetración de la radiación ultravioleta en el agua, disminuyendo la eficiencia del proceso; entre ellos cabe destacar los sólidos en suspensión, que a partir de concentraciones de 10 mg/L comienzan a dificultar la absorción de la luz ultravioleta. La intensidad de la coloración del agua y el tipo y cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos son, aparentemente, más importantes, en cuanto a la cantidad de luz que absorbe el agua, que la turbidez misma. Ciertos compuestos químicos presentes en el agua, tales como proteínas, fenoles, sustancias húmicas, nitratos y compuestos de hierro, influyen en la transmitancia del agua [20].

En general, los compuestos orgánicos saturados absorben, preferentemente, longitudes de onda cortas de luz UV mientras que los compuestos orgánicos con doble enlace absorben, preferentemente, longitudes de onda largas de luz UV [20]. La materia orgánica que normalmente se encuentra en las aguas superficiales coloreadas o en las aguas subterráneas ejerce una absorción de radiación UV, a 254 nm, de aproximadamente 0,100 y 0,800  $cm^{-1}$ . En cambio, en las aguas superficiales tratadas y en las aguas subterráneas típicas, las absorbancias son significativamente menores variando, en general, entre 0,005 y 0,050  $cm^{-1}$ . Estas absorbancias menores indican la presencia de menor cantidad de especies en las aguas que absorban radiación UV [20]. Además, la formación de películas biológicas sobre la superficie de los tubos de cuarzo que están en contacto con el agua, y las incrustaciones, son la causa del mayor porcentaje de pérdida de intensidad de luz UV.

Con relación al uso de los PAOs fotoquímicos para la eliminación de fármacos de las aguas, la mayoría de los fármacos son foto-activos, es decir, absorben radiación luminosa. Diversos estudios han demostrado que muchos de los compuestos farmacológicamente activos son susceptibles de sufrir procesos de fotodegradación; esto se debe a que, en general, estos compuestos farmacéuticos contienen anillos aromáticos, heteroátomos y otros grupos funcionales en sus estructuras que los hacen susceptibles de absorber la radiación solar o de reaccionar con especies fotosensibilizadoras capaces de inducir la fotodegradación de los mismos en las aguas naturales [21,22].

En la actualidad, la irradiación con luz UV es un método bastante establecido para la desinfección de aguas [23] y una tecnología en crecimiento para la purificación de aguas residuales contaminadas con fármacos [24,25]. Así, la fotólisis y los procesos fotoquímicos deberían ser considerados como una alternativa viable en los procesos de eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en aguas.

### **1.7. Motivaciones para llevar a cabo el estudio de degradación de tetraciclinas de las aguas por fotooxidación con radiación ultravioleta**

El empleo de la radiación UV como medio para la degradación y eliminación de los contaminantes de origen farmacéutico en las aguas ha mostrado ser un método eficaz [26,27]. Como se indica en el Capítulo I, Tabla I.5, diversos estudios se han realizado acerca de la degradación de tetraciclinas mediante el uso de radiación UV, autores como Di Paola y col. [28], Reyes y col. [29]; Liu y col. [30] y Palominos y col. [31] han estudiado la eliminación de tetraciclinas mediante fotocatalisis, si bien obtienen un buen porcentaje de eliminación de estos antibióticos, se presenta el inconveniente de la recuperación del catalizador. Otros autores como, por ejemplo, Chen y col. [32] y Jiao y col. [33] estudian la fotólisis de tetraciclinas ya sea con radiación solar simulada o bien con radiación UV.

A pesar de los estudios realizados hasta la fecha acerca de la eliminación de TCs de las aguas con radiación UV, aún queda por dilucidar algunos aspectos de estos procesos

como son la influencia del tipo de agua (ultrapura, subterránea, superficial y residual) en el rendimiento del proceso y la toxicidad de los productos de degradación, que a veces, son más tóxicos que las tetraciclinas de partida. Estos dos aspectos tienen un gran interés con vista a la aplicabilidad tecnológica de estos procesos de tratamiento de aguas; por ello, constituye una importante motivación que será observada en el presente Capítulo.

Otras motivaciones del estudio de fotodegradación de tetraciclinas mediante lámparas de radiación ultravioleta de baja y media presión deriva de las muchas ventajas únicas y significativas que posee este tratamiento. Por otra parte, un incremento en la dosis de compuestos químicos presentes en el agua origina un incremento en los subproductos de desinfección, provocando olores y sabores no deseados, lo que no ocurre con la radiación UV. Además, el uso de radiación UV elimina la necesidad de transportar, almacenar y manipular productos químicos peligrosos.

## **1.8. Objetivos**

El objetivo del presente Capítulo es analizar la eficiencia de la radiación UV, con lámparas de baja y media presión, en la fotodegradación directa e indirecta de las tetraciclinas. Para ello, se realizó un estudio cinético del proceso determinando su rendimiento cuántico. Además, se analizará la influencia de las distintas variables operacionales tales como: concentración inicial, pH de la disolución, presencia de la materia orgánica natural, y composición química del agua, usando para ello agua ultrapura, superficial, subterránea y residual, así como la evolución de la concentración del carbono orgánico total y la toxicidad del sistema durante la fotodegradación de las tetraciclinas.



## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Reactivos

Las tetraciclinas seleccionadas fueron: i) tetraciclina (TC, hidroclo ro tetraciclina al 95%,  $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$ ); ii) oxitetraciclina (OTC, hidroclo ro oxitetraciclina al 95%,  $C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$ ); y iii) clorotetraciclina (CTC, hidroclo ro clorotetraciclina al 76%,  $C_{22}H_{23}ClN_2O_8 \cdot HCl$ ). Además, se usó atrazina, ácido húmico, nitrito de sodio ( $NaNO_2$ ), nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ), fosfato de sodio ( $Na_3PO_4$ ), peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ). Todos ellos, reactivos de grado analítico de alta pureza suministrados por Sigma-Aldrich.

### 2.2. Dispositivo experimental de irradiación UV

El sistema experimental donde se ha realizado la fotodegradación de las tetraciclinas consistió en un fotorreactor diseñado por el grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo este estudio (Figura V.3). Se utilizaron lámparas de mercurio de media presión, Hanau TQ 150 (200-1000w) y baja presión (Hg 254 nm), Heraeus Noblelight, modelo TNN 15/32 (15 W).



**Figura V.3.** Imágenes del fotorreactor utilizado para los experimentos de irradiación UV.

La disolución problema se dispone en seis tubos de cuarzo de 1 cm de diámetro y 30 mL de capacidad, situados paralelamente alrededor de la lámpara de Hg y a la misma distancia de la misma. Estos tubos se encuentran sumergidos en agua bidestilada, en continua recirculación para el control de temperatura mediante un ultratermostato Frigiterm, y con un sistema de agitación magnética en cada uno de los tubos de cuarzo.

En cada experimento, una vez estabilizada la lámpara y controlada la temperatura (25 °C), el fotoreactor se ponía en funcionamiento y, a los intervalos de tiempo seleccionados, se retiraban las alícuotas del fotoreactor para evaluar: i) la concentración de tetraciclinas, ii) el carbono orgánico total disuelto y iii) la toxicidad de los subproductos de fotodegradación.

Con objeto de analizar la influencia de la presencia de la materia orgánica en el agua durante la fotodegradación de las tetraciclinas, se seleccionó como sustancia de referencia el ácido húmico, empleando concentraciones comprendidas en el intervalo 6-80 mg/L. Para analizar la influencia de los compuestos inorgánicos presentes en el agua se realizaron experiencias con nitritos, nitratos y fosfatos, empleando concentraciones en el intervalo de 0.01 a 0.2 M de cada uno de ellos en el agua que rodea la lámpara UV. En las experiencias orientadas a analizar la influencia de la presencia de fotosensibilizadores se añadieron diferentes concentraciones de peróxido de hidrogeno a la disolución de la correspondiente tetraciclina.

### **2.3. Recolección y caracterización de aguas**

Para estudiar la influencia de la composición química del agua durante la fotodegradación directa de las tetraciclinas, se recolectaron muestras de aguas naturales (subterráneas y superficiales) y aguas residuales procedentes de la ETAP y la EDAR de Motril. La caracterización química de estas se encuentra en la Tabla III.1 del Capítulo III.

## **2.4. Métodos analíticos**

### **2.4.1. Determinación de la concentración de tetraciclinas**

La concentración de tetraciclinas se ha determinado mediante cromatografía líquida. En el apartado 2.5.3 del Capítulo IV se describen en detalle las características del equipo y de la columna cromatográfica utilizadas, así como el método y la fase móvil empleados.

### **2.4.2. Determinación de la concentración de atrazina**

Para determinar la energía radiante de la lámpara se ha empleado atrazina como actinómetro [34]. Para determinar la concentración de ésta se usó el mismo equipo de HPLC empleado en la determinación de las tetraciclinas. La fase móvil empleada ha sido una disolución tampón de pH 4.5, con un 50 % de acetato amónico 2.5 mM y 50 % de acetonitrilo, en modo isocrático, y un flujo de 1 mL/min.

### **2.4.3. Determinación de la concentración de carbono orgánico total**

El carbono orgánico total se ha determinado mediante un equipo Shimadzu V-CSH con autosampler ASI-V. El método usado se describe en el apartado 2.5.4 del Capítulo IV.

### **2.4.4. Determinación de la toxicidad**

Para la medida de la toxicidad se ha utilizado un equipo LUMISTox 300. La metodología empleada se describe en el apartado 2.5.5 del Capítulo IV.

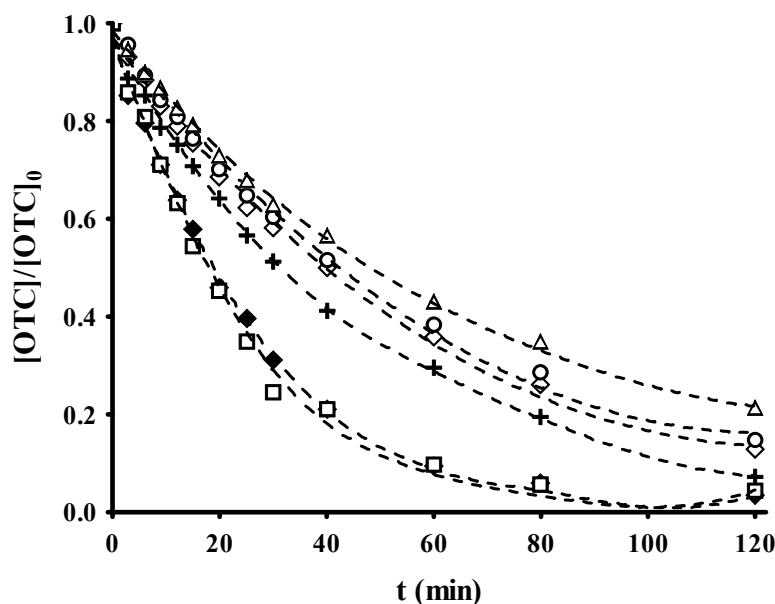
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Fotólisis de las TCs con la lámpara de baja presión

##### 3.1.1. Efecto de la concentración inicial de TCs

Se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de las TCs en el proceso de fotólisis, empleando concentraciones iniciales de 10, 20, 40, 60 y 100 mg/L de TCs y usando un tiempo de irradiación de 120 min. Los valores iniciales de pH de las disoluciones de TCs se sitúan entorno a 3.0, 4.0 y 4.5 para TC, CTC y OTC, respectivamente.

En la Figura V.4 se exponen, a título de ejemplo, las cinéticas de fotodegradación de la OTC para diferentes concentraciones iniciales. Los resultados experimentales muestran que la fotólisis de las TCs se ajusta a una cinética de pseudo primer orden, ya que para este ajuste se han obtenido valores de  $R^2$  superiores a 0.99 en todos los. En la Tabla V.2 se muestran las velocidades de fotodegradación, así como el porcentaje de degradación para un tiempo de tratamiento de 120 minutos.



**Figura V.4.** Degradación de OTC en función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones.  $T = 298$  K. ( $\square$ ), 10 mg/L; ( $\blacklozenge$ ), 20 mg/L; (+), 40 mg/L; ( $\diamond$ ), 60 mg/L; ( $\circ$ ), 80 mg/L; ( $\Delta$ ), 100 mg/L.

**Tabla V.2.** Influencia de la concentración en el proceso de fotodegradación de las TCs.

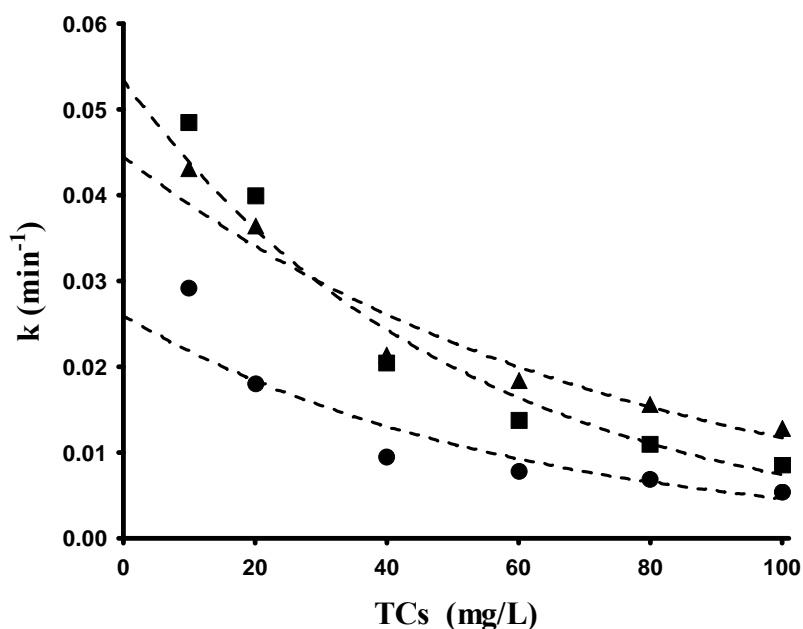
[C <sub>0</sub> ] (mg/L)	TC				CTC				OTC			
	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)*	R <sup>2</sup>	% Degradación**	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)*	R <sup>2</sup>	% Degradación**	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)*	R <sup>2</sup>	% Degradación**
<b>10</b>	29.0	23.9	0.9902	89.59	48.0	14.4	0.9963	100.0	43.0	16.1	0.9958	100.0
<b>20</b>	18.0	38.5	0.9945	87.95	40.0	17.3	0.9906	100.0	36.0	19.2	0.9982	96.7
<b>40</b>	10.0	69.3	0.9900	67.25	20.0	34.6	0.9974	99.9	21.0	33.0	0.9982	92.6
<b>60</b>	7.8	88.9	0.9963	61.34	13.8	50.0	0.9991	87.2	18.3	38.0	0.9990	87.1
<b>80</b>	6.9	100.0	0.9910	56.45	11.0	63.0	0.9985	83.2	15.7	44.0	0.9991	85.2
<b>100</b>	5.4	128.0	0.9933	47.41	8.6	81.0	0.9983	69.7	12.8	54.0	0.9968	78.6

\*T<sub>1/2</sub>: Definido como el tiempo necesario para que la concentración inicial descienda a la mitad. \*\* Porcentaje degradado en 120 min.

Al aumentar la concentración inicial de TCs de 10 a 100 mg/L disminuye  $k$ , para las tres tetraciclinas, pasando de  $2.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  a  $5.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  en la TC, de  $4.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  a  $8.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para la CTC y de  $4.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  a  $12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para la OTC. Al representar la constante de velocidad de degradación de cada una de las TCs en función de la concentración, Figura V.5, se observa que la disminución de  $k$  es más acusada a bajas concentraciones de TCs. Para explicar este comportamiento se calcularon los rendimientos cuánticos,  $\Phi$ , a la  $\lambda$  de 254 nm para las tres TCs mediante la Ecuación V.1. Para ello, es necesario calcular los correspondientes coeficientes de absorción molar a dicha longitud de onda, empleando la Ecuación V.9.

$$\varepsilon_{\lambda} = A / C \cdot l \quad \text{V.9}$$

Donde  $A$  es la absorbancia a 254 nm,  $C$  es la concentración de TCs ( $\text{mol m}^{-3}$ ) y  $l$  es la longitud de la cubeta (0.01 m). Los valores de  $\varepsilon_{254}$  obtenidos para cada una de las tetraciclinas son  $1203 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  para TC,  $1216 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  para OTC,  $1744 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  para CTC, a la concentración de 25 mg/L.



**Figura V.5.** Constantes de velocidad de degradación de TCs en función de la concentración inicial. pH = 4.0. T=298 K. (●), TC; (▲), OTC; (■), CTC.

También se determinó la energía emitida por la lámpara,  $E_{254}$ , empleando como sustancia de referencia la atrazina [35], obteniendo un valor de  $6.1626 \times 10^{-3}$  Einstein  $\text{m}^{-2} \text{min}^{-1}$ .

Sustituyendo los valores de  $\epsilon_{254}$  en la Ecuación V.1, se obtuvieron los correspondientes  $\Phi_{254}$  para TC, CTC y OTC, con unos valores de 0.0009, 0.0014 y 0.0018 mol Einstein<sup>-1</sup>, respectivamente. El rendimiento cuántico más bajo se ha obtenido para TC, de aquí que la dependencia  $k_{TC}$  con la concentración sea más acusada, lo que justifica el comportamiento observado al representar [TC] vs k. Por contra, el rendimiento cuántico más elevado se obtuvo para OTC, y por ello la influencia de la concentración inicial de OTC es menos acusada en la variación de  $k_{OTC}$ , y por ello, a altas concentraciones presente la mayor velocidad de fotólisis y el mayor tanto por ciento degradado [33]. Además, la generación de subproductos de oxidación que adsorben radiación podrían justificar estos resultados.

Las constantes de velocidad de degradación determinadas (Figura V.5) son muy superiores a las obtenidas por Jiao y col., quienes para 10, 20, 30 y 40 mg/L de TC obtuvieron constantes de velocidad de 0.0045, 0.0025, 0.0020 y 0.0014  $\text{min}^{-1}$  [33], y para las mismas concentraciones de OTC, las constantes de velocidad obtenidas fueron de 0.0141, 0.0089, 0.0085 y 0.0075  $\text{min}^{-1}$  [33]. Estas diferencias de k en ambos estudios se pueden atribuir a la longitud de onda a la cual se lleva a cabo la fotooxidación, ya que Jiao y col. [32], usaron filtros que eliminan las  $\lambda < 290$  nm, mientras que en el presente estudio la fotooxidación se realiza a una longitud de onda de 254 nm y, por lo tanto, con una radiación de mayor energía. A esta longitud de onda de 254 nm las TCs presentan un máximo de absorción. Los mayores valores obtenidos para las constantes de velocidad determinadas a  $\lambda = 254$  nm indican que el proceso de fotodegradación es más eficiente a esa longitud de onda, hecho corroborado por el porcentaje de TCs degradado, ya que para 120 min de fotooxidación a  $\lambda = 254$  nm y 40 mg/L de TC se degrada el 67.25%, mientras que Jiao y col. para 360 min de fotooxidación degradaron solamente el 42% de la concentración inicial de TC.

En la Tabla V.3 también se recogen los porcentajes de eliminación de tetraciclina para una dosis de irradiación de  $400 \text{ J m}^{-2}$  ( $R_{254}$ ). Este parámetro determina la aplicabilidad de la radiación UV en la fotodegradación de las tetraciclinas en las condiciones reales de una planta de tratamiento. Para ello, se ha tomado de referencia el valor de  $400 \text{ J m}^{-2}$  para la dosis irradiada, valor mínimo recomendado por diferentes organismos europeos para la desinfección de aguas. De este modo, el porcentaje de tetraciclina eliminada con esta dosis de irradiación,  $R_{254}$ , puede determinarse mediante la ecuación:

$$k'_E = \frac{k_\lambda}{E_\lambda} \quad \text{V.10}$$

$$R_{254} = 1 - e^{-(k'_E \times 6.16 \cdot 10^{-3})} \quad \text{V.11}$$

Donde  $k'_E$  es la velocidad de fotodegradación aparente normalizada por energía de lámpara,  $k_\lambda$  ( $\text{s}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de fotodegradación de los contaminantes utilizada en la Ecuación V.11 y  $E_\lambda = 6.16 \times 10^{-3}$  ( $\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) es la energía radiante emitida por la lámpara a la longitud de onda de 254 nm, calculada mediante actinometría.

**Tabla V.3.** Parámetros obtenidos de la fotooxidación directa de las tres tetraciclinas.

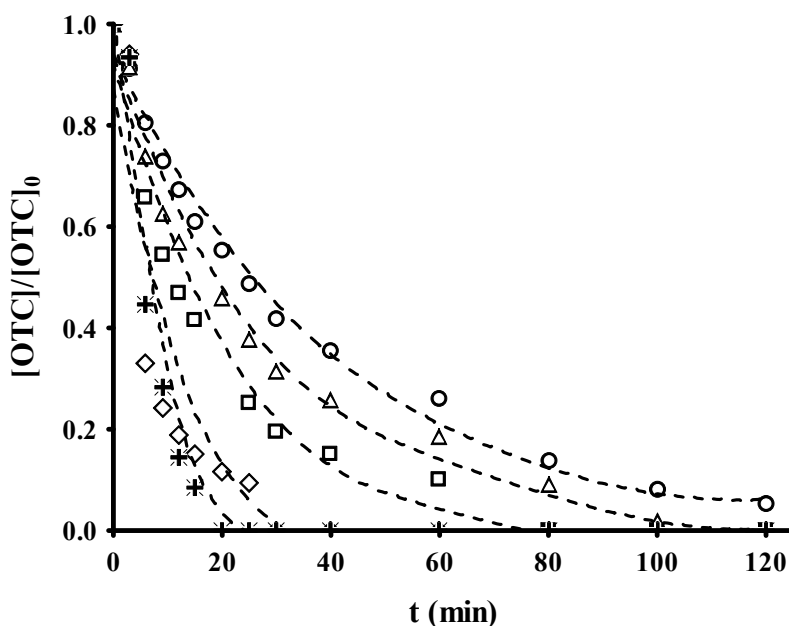
	$[C_0]$ (mg/L)	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\Phi \times 10^4$ ( $\text{mol} \cdot \text{E}^{-1}$ )	$R_{254}$ (%)
<b>TC</b>	20	18	9.0	0.248
<b>CTC</b>	20	40	14.0	0.560
<b>OTC</b>	20	36	18.2	0.490

Los datos obtenidos para el porcentaje de eliminación de tetraciclinas a la dosis mínima de irradiación ( $400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) son realmente bajos (Tabla V.3). Esto indica que la dosis usada habitualmente para la desinfección de aguas no es suficiente para la eliminación de este tipo de fármacos, demostrando la necesidad de mayores dosis de irradiación UV o mayores tiempos de exposición para la eliminación de este tipo de antibióticos por fotólisis directa.



### 3.1.2. Efecto del pH inicial de la disolución

Se ha estudiado la fotólisis de las tres tetraciclinas en el rango de pH 2-10, los resultados obtenidos para el caso de OTC se exponen como ejemplo en la Figura V.6. El ajuste de los datos experimentales de las cinéticas de fotodegradación muestra que éstos siguen una cinética de primer orden, con valores de  $r^2 > 0.99$  en todos los casos (Tabla V.4). Además, las constantes de velocidad obtenidas indican que el proceso de fotodegradación presenta una elevada dependencia del pH, estando favorecido a pH elevado, con constantes de velocidad máximas de  $0.237 \text{ min}^{-1}$  para TC y pH 10,  $0.710 \text{ min}^{-1}$  para CTC y pH 10 y  $0.197 \text{ min}^{-1}$  para OTC y pH 10.



**Figura V. 6.** Degradación de OTC en función del tiempo de irradiación a diferentes pH de disolución.  $[TC]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . ( $\circ$ ), pH 2; ( $\Delta$ ), pH 4; ( $\square$ ), pH 6; ( $\diamond$ ), pH 8; (\*), pH 10.

**Tabla V.4.** Influencia del pH de la disolución en el proceso de fotodegradación de TC, CTC y OTC.

pH	TC					CTC					OTC				
	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}^*$ (min)	$R^2$	$T^{**}$ (min)	$\Phi^{***}$ (mol/E)	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}^*$ (min)	$R^2$	$T^{**}$ (min)	$\Phi^{***}$ (mol/E)	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}^*$ (min)	$R^2$	$T^{**}$ (min)	$\Phi^{***}$ (mol/E)
<b>2</b>	28.3	24.5	0.9989	120	0.0012	41.1	16.8	0.9975	80	0.0417	28.8	24.1	0.9965	100	0.0014
<b>4</b>	34.9	19.8	0.9964	120	0.0019	58.0	12.0	0.9918	60	0.0580	36.3	19,1	0.9991	80	0.0020
<b>6</b>	39.3	17.6	0.9975	120	0.0022	62.0	11.2	0.9914	40	0.0650	52	13.3	0.9962	40	0.0026
<b>8</b>	73.0	9.5	0.9932	60	0.0037	616.0	1.1	0.9999	3	0.6160	85	8.2	0.9968	20	0.0040
<b>10</b>	237.0	3.0	0.9944	20	0.0115	710.0	1.0	0.9966	2	0.7130	197	3.5	0.9956	12	0.0091

\* $T_{1/2}$ : Definido como el tiempo necesario para que la concentración inicial descienda a la mitad.

\*\*Tiempo necesario para degradar el 100% de la concentración inicial de TCs.

\*\*\*Rendimiento cuántico de la degradación de TCs a 254 nm.

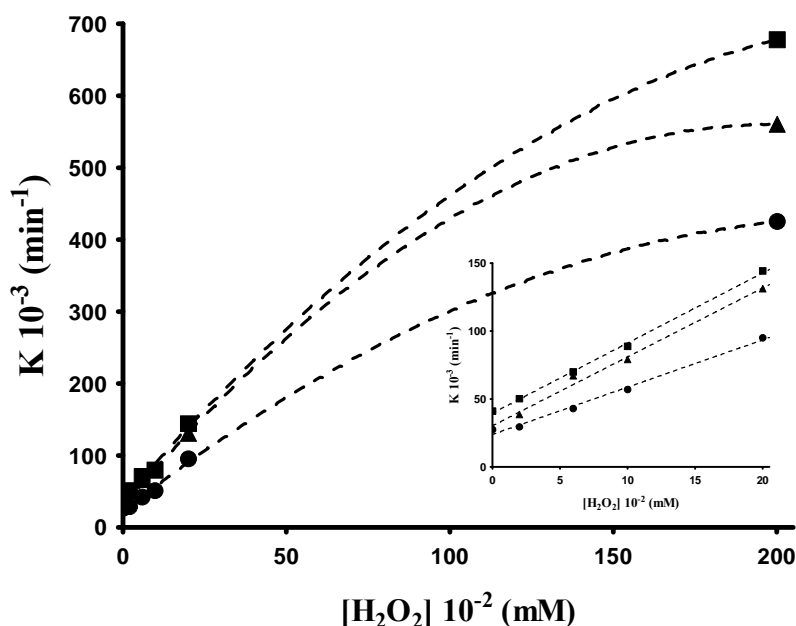
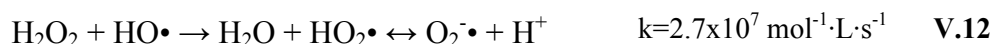
Por otra parte, el tiempo necesario para degradar el 100% de las TCs presentes disminuye al aumentar el pH de la disolución inicial, pasando, en el caso de la CTC, de 80 min para pH=2 a tan sólo 3 min a pH=8. Además, el rendimiento cuántico de las TCs aumenta al hacerlo el pH. Para explicar este comportamiento se debe considerar que las tetraciclinas son moléculas anfóteras (valores de  $pK_a$  en la Tabla I.3 del capítulo I), y por ello, predominarán en el medio diferentes especies en función del pH de la disolución: a)  $pH < 4$ , predominará la forma protonada,  $TCs^+$ ; b)  $4 < pH < 7.5$ , predominará su forma neutra,  $TCs^0$ ; y c)  $7.5 < pH < 10.0$  predominará su forma monoaniónica,  $TCs^-$  [32,33]. Por lo tanto, la predominancia de una u otra especie en función del pH justificaría el cambio en la velocidad de degradación y del rendimiento cuántico; resultados similares han sido obtenidos por otros investigadores [36]. Estos resultados indican que la forma  $TCs^+$  dificulta el proceso de fotooxidación, mientras que cuando predomina la especie  $TCs^-$  se ve favorecido, ya que posee una mayor densidad electrónica en el sistema de anillos que la especie  $TCs^+$ , lo que promueve el ataque de las especies radicalarias. Este resultado es consistente con el incremento observado en las constantes de velocidad de degradación al adicionar al medio concentraciones crecientes de  $H_2O_2$  que promueven la generación adicional de radicales el  $HO\bullet$ .

### **3.1.3. Fotooxidación de las TCs en presencia del fotoiniciador de radicales. Peróxido de hidrógeno**

Se ha estudiado el efecto de la concentración inicial de  $H_2O_2$  en la velocidad de fotodegradación de las TCs. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V.5. Para una concentración de 20 mg/L de TCs y concentraciones de  $H_2O_2$  de 0.02- 2 mmol/L, la degradación de las tres tetraciclinas se ajusta a una cinética de pseudo primer orden. Un incremento en la concentración de  $H_2O_2$  provoca un aumento sustancial de la velocidad del proceso de degradación, reduciendo considerablemente el tiempo necesario para degradar el 100% de la concentración inicial de TCs, pasando de un tiempo de 120 min para una concentración inicial de  $H_2O_2$  de 0.02 mmol/L, en el caso de TC, a tan sólo 6 min para concentraciones de  $H_2O_2$  2 mmol/L, indicando, por lo tanto, que el tratamiento con el sistema UV/  $H_2O_2$  es más eficiente en la eliminación de las tetraciclinas. Este

comportamiento es debido a la presencia de radicales HO• en el sistema como consecuencia de las fotólisis del enlace peróxido.

Si se representan las constantes de velocidad del proceso de degradación en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Figura V.7, se observa un comportamiento lineal para concentraciones iniciales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el rango de 0.02-0.2 mmol/L, mientras que para concentraciones de 2 mmol/L desaparece dicho comportamiento. Esto es debido a que a altas concentraciones el peróxido de hidrógeno actúa como atrapador de radicales HO•, tal y como se muestra en la reacción V.10, compitiendo por los radicales hidroxilo generados con las TCs presentes en la disolución, lo que inhibe, en parte, su proceso de degradación. Este efecto sería el predominante si se siguiera aumentando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.



**Figura V.7.** Constante de velocidad de la degradación de las TCs en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. pH = 2.0. T = 298 K. (●), [TC]; (▲), [OTC]; (■), [CTC].

**Tabla V.5.** Influencia de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el proceso de fotodegradación de TC, CTC y OTC.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> x10 <sup>2</sup> (mM)	TC				CTC				OTC			
	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	T (min)	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	T (min)	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	T (min)
<b>2</b>	29.6	23.4	0.9971	120	50	13.9	0.9919	80	38.4	18.1	0.9933	100
<b>6</b>	42.9	16.2	0.9883	80	70	9.9	0.9921	40	67.0	10.4	0.9946	60
<b>10</b>	50.0	13.8	0.9946	60	80	8.7	0.9989	30	79.0	8.7	0.9907	40
<b>20</b>	95.0	7.3	0.9928	40	144	4.8	0.9985	25	131.0	5.3	0.9949	30
<b>200</b>	426.0	1.6	0.9901	6	678	1.0	0.9999	3	560.0	1.2	0.9850	6

### 3.1.4. Efecto de la matriz (agua) en el proceso de fotólisis de las tetraciclinas

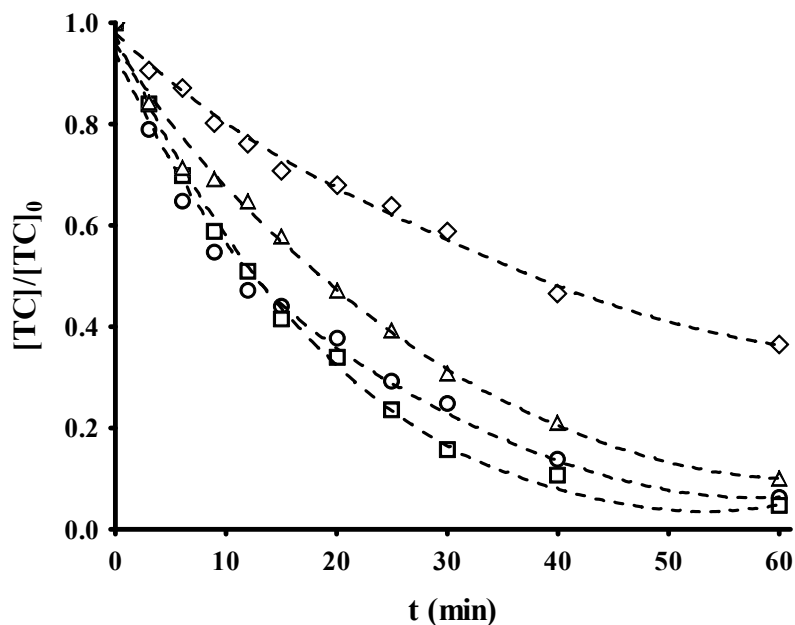
La mayoría de las publicaciones que abordan el tratamiento de contaminantes orgánicos presentes en las aguas mediante el uso de procesos avanzados de oxidación se centran en el tratamiento de éstos disueltos en agua Mili-Q o en agua destilada. Por ello, en este trabajo se ha estudiado la influencia de la matriz en la fotodegradación de TC disolviendo 20 mg/L en tres aguas diferentes: i) agua superficial (SP); ii) agua subterránea (SUB); y iii) agua residual (RES). En la Tabla III.1 del capítulo III, se muestran las características más relevantes de las aguas empleadas en este estudio (pH,  $[\text{HCO}_3^-]$  y TOC).

En la Tabla V.6 se muestran las constantes de velocidad obtenidas para la degradación de TC en las tres aguas consideradas. Los datos experimentales Figura V.8, como ejemplo, se ajustaron a una cinética de primer orden con un valor de  $k$  en SUP de  $59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , un 60.2% superior al obtenido para la degradación de TC en agua ultrapura. Por lo tanto, la degradación de TC en aguas superficial se ve favorecida, lo que se podría atribuir a la presencia de materia orgánica disuelta. Jiao y col. [33] estudiaron la influencia de bajas concentraciones de ácido húmico (HA), principal componente de la materia orgánica disuelta, en la fotooxidación de las tetraciclinas. Los resultados obtenidos muestran que en la fotooxidación de tetraciclinas los resultados obtenidos muestran que a bajas concentraciones de ácido húmico valores menores de 7.5 mg/L favorecen la fotólisis de TC y OTC, incrementando las constantes de velocidad del proceso de fotooxidación, mientras que valores superiores a 15.0 mg/L disminuyen la constante de velocidad. Por lo tanto, este comportamiento explicaría que en las aguas naturales se vea favorecida la degradación de las TCs. Por el contrario, un alto contenido en materia orgánica disuelta da lugar a constantes de velocidad inferiores a las determinadas en SUB, como demuestra el valor de  $k$  obtenido para RES,  $35.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , agua con un mayor contenido en TOC, 88.9 mg/L. Esto es debido a que al aumentar la materia orgánica disuelta está actuando como filtro de la radiación [38], dificultando la generación de radicales  $\text{HO}\bullet$ , dando como resultado una disminución en la constante de velocidad del proceso de fotodegradación.

Esto es debido a que el HA pueden actuar como fotosensibilizador, ya que al incidir la radiación ultravioleta pasa a un estado excitado,  $HA^*$ , que puede inducir la degradación directa de los contaminantes orgánicos mediante la transferencia directa de energía [34], o bien, de modo indirecto, mediante la formación de especies radicalarias [37], tales como  $HO\bullet$ .

**Tabla V.6.** Influencia de la composición del agua en la fotodegradación de tetraciclina.

Agua	$[H_2O_2] \times 10^2$ (mmol/L)	$k \times 10^3$ ( $min^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (min)	$R^2$	% Degradación
Ultrapura (milQ)	-	18	38.5	0.9945	87.95
Superficial (Sup)	-	59	11.8	0.9986	95.27
Subterránea (Sub)	-	47	14.6	0.9905	93.69
Residual (Res)	-	35	20.0	0.9965	89.97
Superficial (Sup)	20	76	9.1	0.9991	98.05
Residual (Res)	20	65	10.6	0.9951	97.10



**Figura V.8.** Influencia de la composición química del agua en la velocidad de fotodegradación de TC.  $[TC]_0 = 20$  mg/L, pH= 4, T= 298 K. (◇), agua ultrapura; (○), agua superficial; (△), agua subterránea; (□), agua residual.

Esto fue verificado por la menor transmitancia detectada ( $T = 60\%$ ) en este tipo de agua, por lo tanto, la absorción de la radiación UV reduce considerablemente el número de fotones en contacto con la tetraciclina. Por otra parte, el menor valor de  $k$  obtenido para SUB, frente al determinado en SUP, se podría atribuir a la mayor concentración de  $\text{HCO}_3^-$  en SUB, ya que el  $\text{HCO}_3^-$  actúa como atrapador de radicales  $\text{HO}\cdot$ , tal y como se muestra en la reacción V.13 [39]:



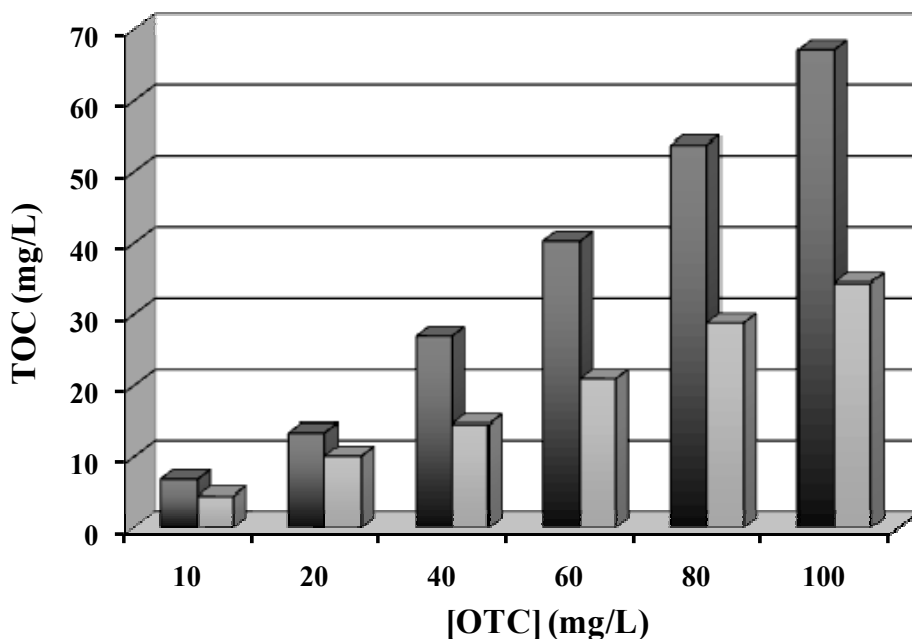
Se ha estudiado también el efecto de la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en estos sistemas adicionando  $0.2 \text{ mmol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a las matrices acuosas estudiadas. Los resultados obtenidos se han incluido en la Tabla V.5. Los valores de las constantes de velocidad obtenidos,  $76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  en SUP y  $65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  en RES, son inferiores a los determinados en agua Mili-Q  $93 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , ya que parte del peróxido de hidrógeno adicionado oxida la materia orgánica presente, lo que justifica que la constante de reacción sea más baja.

### 3.1.5. Toxicidad y TOC en la fotólisis de tetraciclinas

#### 3.1.5.1. Evolución del TOC en la fotodegradación de tetraciclinas

Por lo general, la fotodegradación de productos orgánicos conlleva cambios estructurales, e incluso, dependiendo de la estabilidad de los subproductos formados, se puede alcanzar la mineralización a  $\text{CO}_2$ . En el caso de los antibióticos, la mineralización total es muy difícil, ya que el sistema de anillos aromáticos que poseen en su estructura tiende a estabilizar los subproductos formados durante la fotólisis. En la Figura V.9 se muestra a título de ejemplo, la variación del TOC, después de 120 min de tratamiento, para concentraciones crecientes de OTC ( $10\text{-}100 \text{ mg/L}$ ).





**Figura V.9.** Variación de la concentración de TOC en función de la concentración inicial de OTC, para un tiempo de tratamiento de 120 min. pH = 4.5; T = 298 K. ■, [TOC]<sub>0</sub>; □, [TOC]<sub>120</sub>

Los valores del TOC determinados al final de tratamiento indican que el porcentaje de mineralización más bajo se obtiene a bajas concentraciones, siendo éste del 33.5% y del 25.2% para 10 y 20 mg/L, respectivamente. El porcentaje de mineralización es más elevado en el rango de concentraciones de 40-100 mg/L, con un valor medio de mineralización del 47.2%. Los resultados obtenidos para TC y CTC son análogos a los mostrados para OTC [32,33,40]. Para explicar estos resultados se debe considerar que la fotodegradación de un compuesto orgánico comienza con la formación de un estado excitado, R\*:



La especie excitada R\* puede sufrir la ruptura homolítica de un enlace para formar una especie radicalaria que reacciona con otra para formar los correspondientes productos de degradación:



La probabilidad de que se den las reacciones V.14 y V.15 aumenta con la concentración, hecho que justificaría el incremento observado en el porcentaje de

mineralización de TCs al aumentar la concentración de éstas.

También se ha estudiado la influencia de la presencia de peróxido de hidrogeno en la variación del TOC (Tabla V.7). Los resultados obtenidos indican que añadiendo 0.1 mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a 20 mg/L de TCs, se aumenta de forma considerable el grado de mineralización para un tiempo de tratamiento de 60 min, destacando los resultados obtenidos para CTC, para el que la mineralización pasa del 9.3% al 27.4%. Los resultados de la Tabla V.5 muestran que el porcentaje de mineralización depende de la estructura química de la tetraciclina, por lo tanto existe un aumento de la mineralización de CTC y OTC debido, probablemente, a la presencia de oxígeno y cloro como sustituyentes del anillo aromático de la tetraciclina, lo que incrementa la afinidad por los radicales HO•.

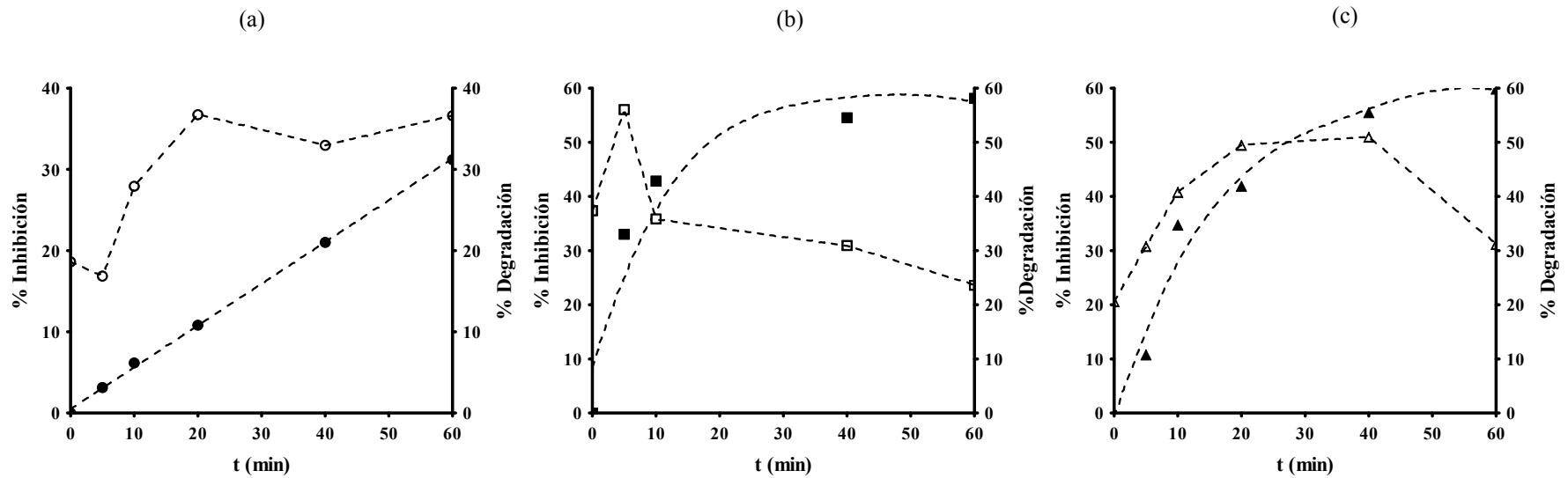
**Tabla V.7.** Influencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la variación del TOC.

TCs	[TCs] (mg/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] $\times 10^2$ (mmol/L)	t <sub>0</sub>	t <sub>60</sub>	Mineralización (%)
TC	20	-	8.6	7.6	12.8
TC	20	10	9.1	7.5	18.2
CTC	20	-	15.4	13.9	9.3
CTC	20	10	9.1	6.6	27.4
OTC	20	-	17.7	15.7	11.7
OTC	20	10	9.4	6.8	27.8

t<sub>0</sub>= concentración inicial de TOC (mg/L); t<sub>60</sub>= concentración de TOC a los 60 min de tratamiento

### 3.1.5.2 Toxicidad del sistema durante la degradación de las TCs

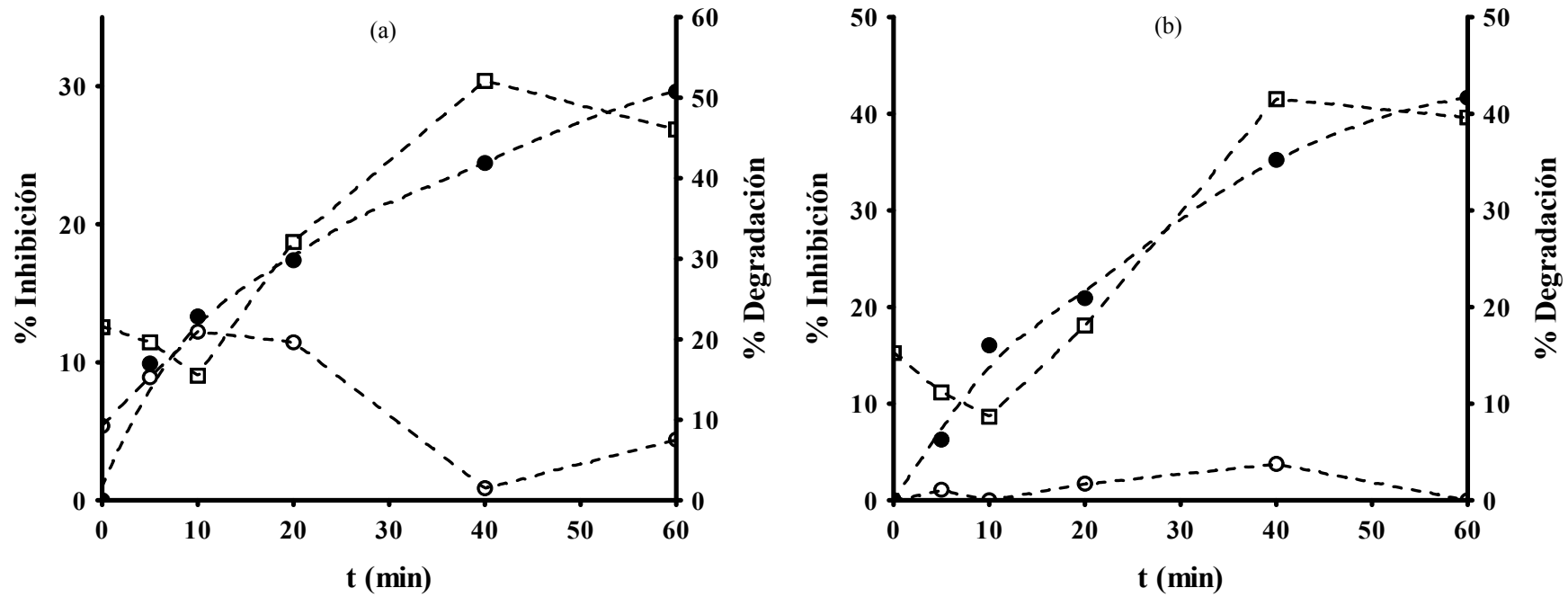
La toxicidad de las tres tetraciclinas y de sus productos de degradación se determinaron mediante un ensayo bioluminiscente normalizado (DIN/EN/ISO 11348-2) basado en la inhibición de la bacteria *Vibrio Fischeri* (NRRL B-11177). Los resultados se han expresado como el porcentaje de inhibición de la luminiscencia a los 15 minutos de exposición, Figura V.10.



**Figura V.10.** Variación de la toxicidad del sistema en función del tiempo de tratamiento: a)  $[TC]_0 = 20$  mg/L, pH = 3.0, (○), % Inhibición; (●), % Degradación. b)  $[CTC]_0 = 20$  mg/L, pH = 4.5, (□), % Inhibición; (■), % Degradación; c)  $[OTC]_0 = 20$  mg/L, pH = 4.5, (Δ), % Inhibición; (▲), % Degradación. T = 298 K.

El porcentaje inicial de inhibición es del 18.6%, 37.3% y 20.6% para 20 mg/L de TC, CTC y OTC, respectivamente. Como se puede observar en la cinética de toxicidad a tiempos bajos la toxicidad aumenta, y transcurrido 60 min de tratamiento, sólo en el caso de la CTC, la toxicidad es inferior al valor inicial. Estos resultados se pueden explicar, de acuerdo con Halling-Sørensen y col. [41], teniendo en cuenta que cuando se produce la fotólisis de las TCs, se originan numerosos productos de degradación estables (anhidrotetraciclina, anhidroclortetraciclina etc.), que pueden permanecer inalterados en sedimentos hasta 60 días y su toxicidad es superior a las TCs de partida. Por lo tanto, la formación de estos productos sería la causante de que, a tiempos bajos de tratamiento, la toxicidad aumente y solamente cuando ha transcurrido un determinado tiempo en el que en el medio se ha transformado el 50% de la concentración inicial de TCs, se observa un descenso en la toxicidad, como ocurre para OTC y CTC. En el caso de TC, durante los 60 min de tratamiento sólo se consigue degradar el 30% de la concentración de partida; de aquí que no se aprecie un descenso en la toxicidad, del sistema.

Finalmente, se han obtenido las cinéticas de toxicidad en aguas reales (Figura V.11), disolviendo 20 mg·L<sup>-1</sup> de TC en agua superficial y agua residual. El porcentaje de inhibición inicial para 20 mg·L<sup>-1</sup> de TC fue del 15.3% en SUP y del 12.6% en RES. Después de 60 min de tratamiento, en el agua superficial se degrada el 50.8% de la concentración inicial de TC, mientras que la toxicidad se incrementa del 12.6% hasta el 39.9%. En el caso de RES se degrada el 41.7% de la concentración inicial TC y la toxicidad al final del tratamiento es del 26.8%. El hecho de que la toxicidad sea menor en las aguas residuales se debe a que el porcentaje degradado de TC es menor, y por tanto, la cantidad de subproductos formados es menor. Estos resultados confirmarían el planteamiento de que el incremento de la toxicidad determinado al final de los tratamientos se debe a la transformación de TC, CTC y OTC en subproductos más tóxicos, y solamente, cuando estos subproductos comienzan a ser degradados disminuye la toxicidad del sistema al final del tratamiento.

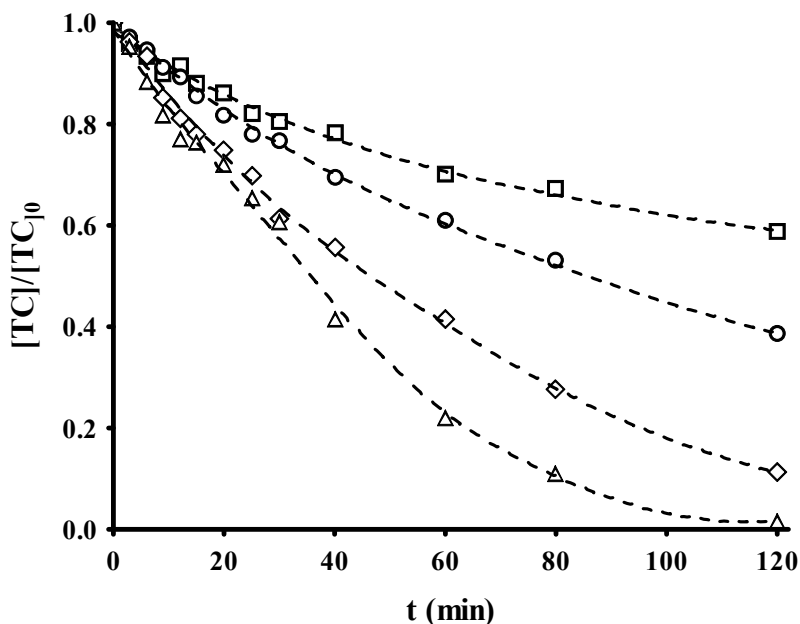


**Figura V.11.** Influencia de la matriz del agua en la variación de la toxicidad: a)  $[TC]_0 = 20$  mg/L, (□), % Inhibición; (●), % degradación (RES); (○), % inhibición (RES) b)  $[TC]_0 = 20$  mg/L, (□), % Inhibición; (○), % Inhibición (SUP); (●), % degradación TC (SUP) .  $T = 298$  K.

### 3.2. Fotólisis de TCs con lámpara de media presión

#### 3.2.1. Influencia de la potencia de la lámpara

Se ha estudiado la influencia de la potencia de la lámpara de media presión en el proceso de fotólisis de las TCs, empleando potencias de 250, 400, 600 y 800 Watts, una concentración inicial de 100 mg/L de TCs y un tiempo de irradiación máximo de 120 min. El valor inicial de pH de la disolución de TCs se sitúa entorno a 3.0, 4.0 y 4.5 para TC, CTC y OTC, respectivamente. La Figura V.12 se exponen a título de ejemplo las cinéticas obtenidas para el caso de la TC.



**Figura V.12.** Degradación de TC en función del tiempo de irradiación a diferentes potencias de la lámpara,  $[TC]_0 = 100$  mg/L. ( $\square$ ), 200 W; ( $\circ$ ), 400W; ( $\diamond$ ), 600W; ( $\Delta$ ), 800W.

La fotólisis de las TCs se ajustaron a una cinética de primer orden, obteniendo valores de  $R^2$  superiores a 0.9 en todos los casos (Tabla V.8). Por otra parte, al aumentar la potencia de la lámpara se incrementa la constante de velocidad,  $k$ , para las tres tetraciclinas pasando de  $4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  a  $35.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  en la TC, de  $18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  a  $54.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para la CTC y de  $29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  a  $55.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para la OTC.

Aunque las constantes de velocidad son mayores para la potencia de 800 W, se ha seleccionado la potencia de 400 W para llevar a cabo el resto de las experiencias, ya que es la más comúnmente usada en el tratamiento de aguas residuales, además de ser suficiente para la degradación de las tetraciclinas presentes en aguas naturales.

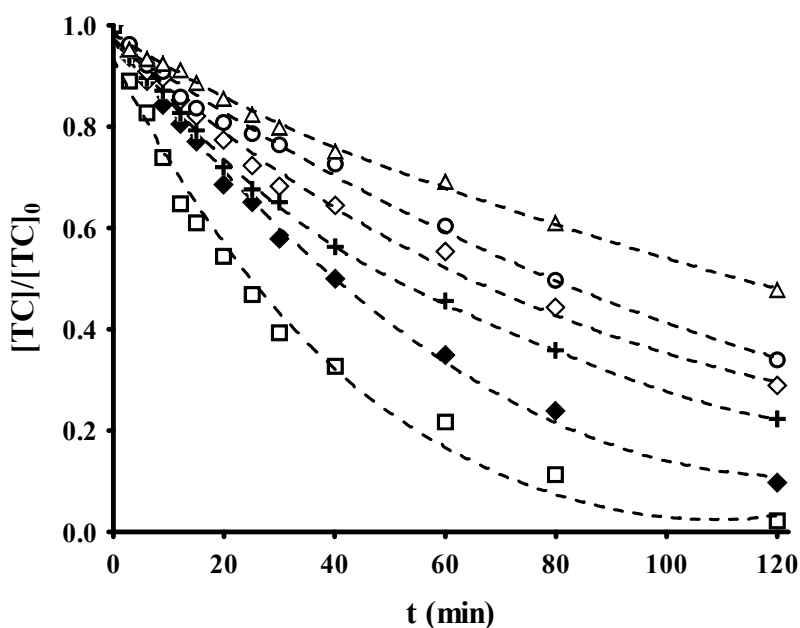
**Tabla V.8.** Influencia de la potencia de la lámpara en los parámetros cinéticos de la fotólisis de las TCs.

Potencia (W)	TC				CTC				OTC			
	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (min)	$R^2$	Degradación %	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (min)	$R^2$	Degradación %	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (min)	$R^2$	Degradación %
<b>250</b>	4.5	154	0.9259	41.07	18	39	0.8290	80	29	24	0.9859	84
<b>400</b>	5.9	117	0.9962	52.07	25	28	0.9032	89	36	19	0.9801	90
<b>600</b>	18.7	37	0.9847	88.72	37	19	0.9204	98	44	16	0.9760	100
<b>800</b>	35.2	20	0.9690	98.28	55	13	0.9191	100	56	12	0.9494	100



### 3.2.2. Efecto de la concentración inicial de TCs

Se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de las TCs en el proceso de fotólisis, empleando concentraciones iniciales de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de TCs usando un tiempo de irradiación de 120 min. Los valores iniciales de pH de las soluciones de TCs se sitúan entorno a 3.0, 4.0 y 4.5 para TC, CTC y OTC, respectivamente. Los resultados obtenidos para el caso de las TC se exponen en la Figura V.13 a modo de ejemplo.



**Figura V.13** Degradación de TC en función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones. (□), 10 mg/L; (◆), 20 mg/L; (+), 40 mg/L; (◇), 60 mg/L; (○), 80 mg/L; (Δ), 100 mg/L. T = 298 K.

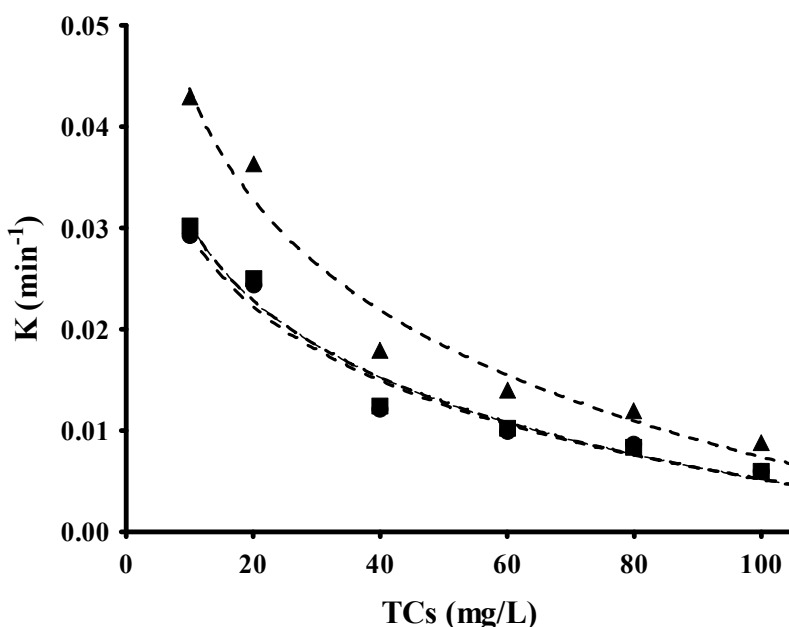
Los resultados experimentales de la fotólisis de las TCs se ajustan a una cinética de pseudo primer orden. Al aumentar la concentración inicial de TCs, la constante de degradación,  $k$ , disminuye para las tres tetraciclinas (Tabla V.9), pasando de  $29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  a  $5.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  en la TC, de  $30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  a  $6.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para la CTC y de  $43.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  a  $8.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para la OTC.

**Tabla V.9.** Influencia de la concentración inicial de las TCs en los parámetros cinéticos de su fotólisis.

[C <sub>0</sub> ] (mg/L)	TC				CTC				OTC			
	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	% Degradación	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	% Degradación	kx10 <sup>3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	% Degradación
<b>10</b>	29.3	24	0.9830	97.73	30.0	23	0.9756	100	43.9	16	0.9876	100
<b>20</b>	24.3	29	0.9873	90.13	25.0	28	0.9032	88	36.4	19	0.9801	90
<b>40</b>	12.1	57	0.9919	77.81	12.4	56	0.9268	99	18.1	38	0.9745	82
<b>60</b>	9.9	70	0.9944	71.02	10.2	68	0.9549	86	14.8	47	0.9659	77
<b>80</b>	8.6	81	0.9940	66.07	8.8	79	0.9678	75	12.8	54	0.9969	75
<b>100</b>	5.9	117	0.9962	52.07	6.1	114	0.9932	60	8.8	79	0.9646	68

Al representar las constantes de velocidad de degradación de cada una de las TCs en función de la concentración, se observa que esta disminución es más acusada en el rango de bajas concentraciones (10-40 mg/L) detectándose un menor descenso en el caso de OTC. Para explicar este comportamiento se determinaron los rendimientos cuánticos para la fotólisis de las TCs mediante la ecuación V.1.

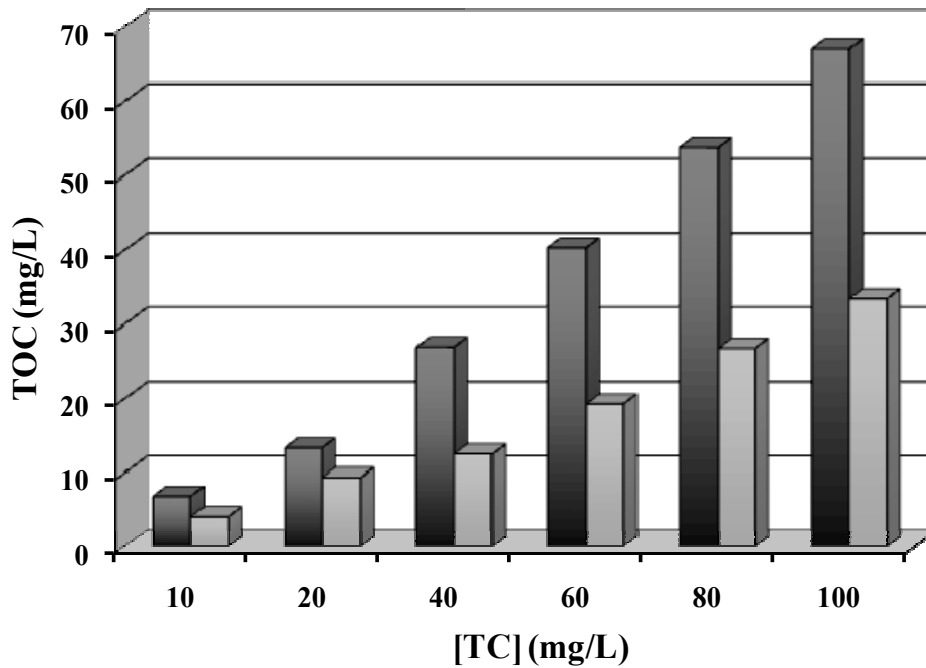
Los valores de rendimientos cuánticos ( $\Phi_\lambda$ ) obtenidos para TC, CTC y OTC son 0.007, 0.014 y 0.020 mol Einstein<sup>-1</sup>, respectivamente. El rendimiento cuántico más bajo se ha obtenido para TC, de aquí que la dependencia de  $k_{TC}$  con la concentración sea la más acusada (Figura V.14). Por contra, el rendimiento cuántico más elevado se obtuvo para OTC, y por ello, la influencia de la concentración inicial de OTC es menos acusada en la variación de  $k_{OTC}$ . Además, esta tetraciclina presenta la mayor velocidad de fotólisis y el mayor porcentaje de degradación (Tabla V.9).



**Figura V.14.** Influencia de la concentración de TCs en la velocidad de fotólisis. (●), [TC], pH = 3.0; (▲), [OTC], pH = 4.5; (■), [CTC], pH = 4.0. T=298 K.

En la Figura V.15 se muestran los valores de concentración inicial de carbono orgánico total del sistema y la obtenida a los 120 min de tratamiento, en función de la concentración inicial de TCs. Los resultados indican que, aunque disminuye

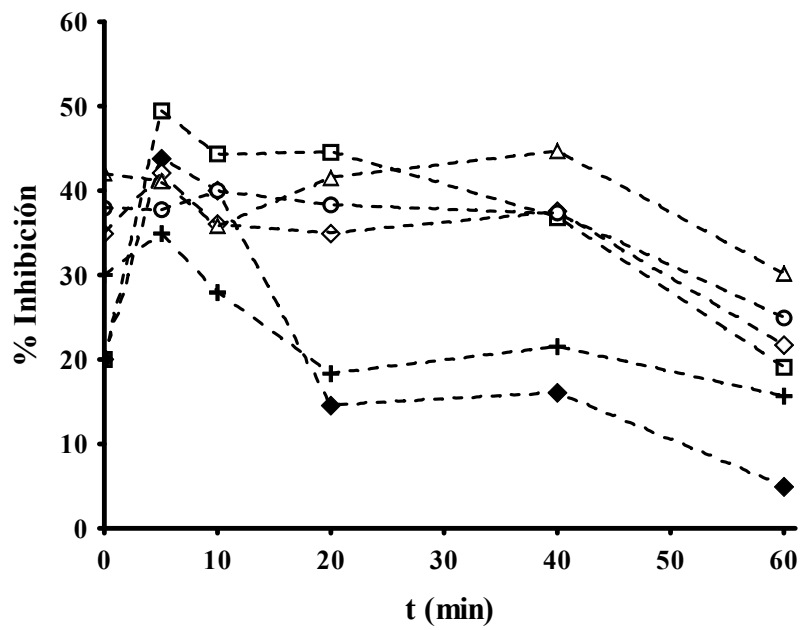
considerablemente la concentración de tetraciclina durante el tiempo de radiación, no se produce la mineralización de los subproductos en la extensión deseada, generándose, por lo tanto, fracciones de menor peso molecular que la tetraciclina original, responsables de que la concentración de carbono orgánico total no disminuye de forma considerable; como se observa en la Figura V.15, sólo se reduce alrededor del 50% del TOC inicial.



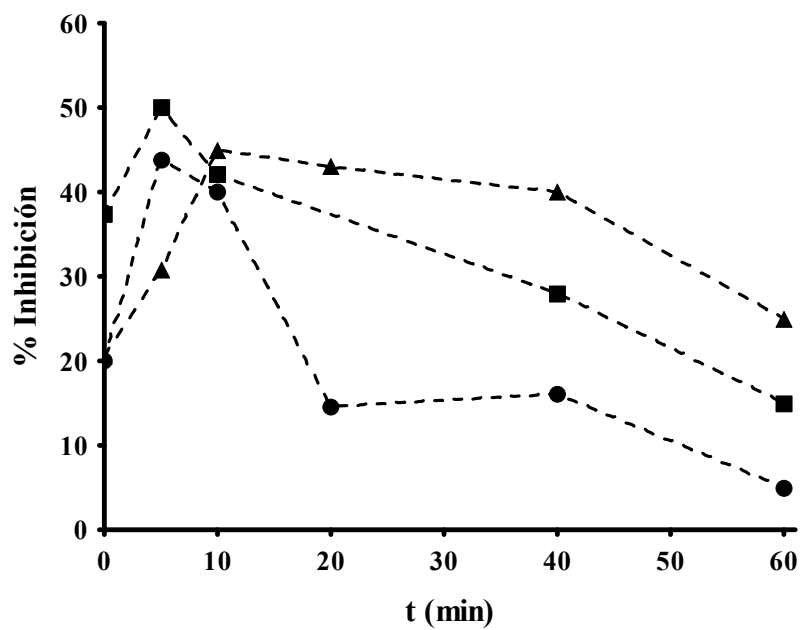
**Figura V.15.** Variación de la concentración de TOC en función de la concentración inicial de TC, para un tiempo de tratamiento de 120 min. pH = 4; T = 298 K.

■, [TOC]<sub>0</sub>; □ [TOC]<sub>120</sub>

Los resultados de toxicidad del sistema en función del tiempo de tratamiento y de concentración inicial de TCs se recogen en la Figura V.16 y Figura V. 17 En todos los casos, al inicio del tratamiento, los subproductos generados presentan mayor toxicidad que el producto de partida, pero al aumentar el tiempo de tratamiento la toxicidad del medio comienza a disminuir alcanzando valores inferiores al original para 60 minutos de tratamiento. Estos resultados ponen de manifiesto que el uso de la lámpara de media presión en la fotodegradación de las tetraciclinas dan lugar a subproductos de menor toxicidad que la tetraciclina de partida.



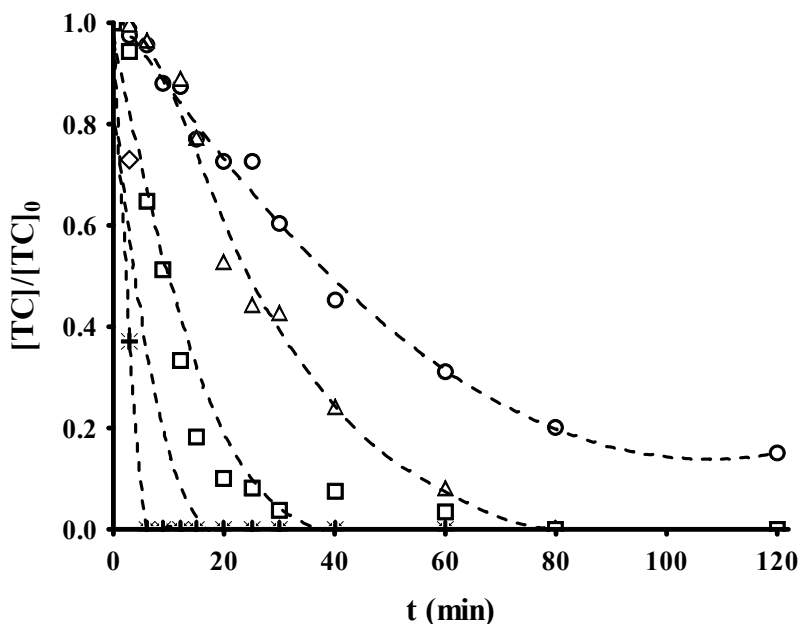
**Figura V.16.** Variación de la toxicidad en función del tiempo de tratamiento y de la concentración inicial de TC.  $T = 298 \text{ K}$ . (□), 10 mg/L; (♦), 20 mg/L; (+), 40 mg/L; (◇), 60 mg/L; (○), 80 mg/L; (Δ), 100 mg/L.



**Figura V.17.** Variación de la toxicidad en función del tiempo de tratamiento.  $[TCs]_0 = 20 \text{ mg/L}$ .  $T = 298 \text{ K}$ . (●), TC; (■), CTC; (▲), OTC.

### 3.2.3. Influencia del pH de la disolución en la fotodegradación de las tetraciclinas

Para evaluar la influencia del pH en la fotodegradación de las TCs se ha considerado la fotólisis de la tetraciclina en el rango de pH 2-10. En la Figura V.18 se muestran los resultados obtenidos, observando que estos se ajustan a una cinética de primer orden. En la Tabla V.10 se recogen los resultados de dicho ajuste, además, las constantes de velocidad obtenidas indican que el proceso de fotodegradación presenta una elevada dependencia del pH, viéndose favorecido a pH alcalino, con una constantes de velocidad máxima de  $0.105 \text{ min}^{-1}$ .



**Figura V.18.** Degradación de TC en función del tiempo de irradiación a diferentes pH de disolución.  $[TC]_0 = 20 \text{ mg/L}$ .  $T = 298 \text{ K}$ . ( $\circ$ ), pH 2; ( $\Delta$ ), pH 4; ( $\square$ ), pH 6; ( $\diamond$ ), pH 8; (\*), pH 10.

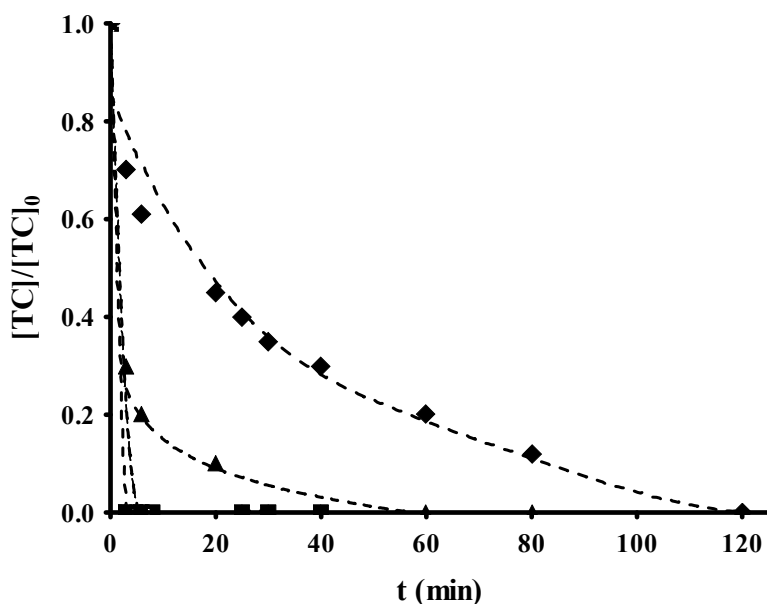
También se ha determinado la variación del rendimiento cuántico con el pH, observándose que este aumenta al hacerlo el pH, lo que justifican los valores de  $k$  obtenidos para los diferentes pH

**Tabla V.10** Influencia del pH en el proceso de fotodegradación de TC;  $[TC]_0 = 20$  mg/L.

pH	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (min)	$R^2$	T (min)	$\Phi$ (mol/E)
2	15.5	45	0.9899	130	0.0090
4	26.0	27	0.9899	80	0.0140
6	89.9	8	0.9896	25	0.0500
8	105.5	7	0.9998	9	0.0580
10	93.7	7	0.9997	9	0.0520

### 3.2.4. Fotooxidación de las TCs en presencia de fotoiniciadores de radicales. Peróxido de hidrógeno

Se ha estudiado la influencia de la concentración  $H_2O_2$  en la velocidad de degradación de las TCs adicionando concentraciones que van desde 0.02 mmol/L hasta 2 mmol/L. En la Figura V.19 se muestra, a modo de ejemplo, las cinéticas correspondientes a la TC en presencia de diferentes concentraciones iniciales de  $H_2O_2$ . Los valores de los parámetros cinéticos determinados se encuentran en la Tabla V.11.



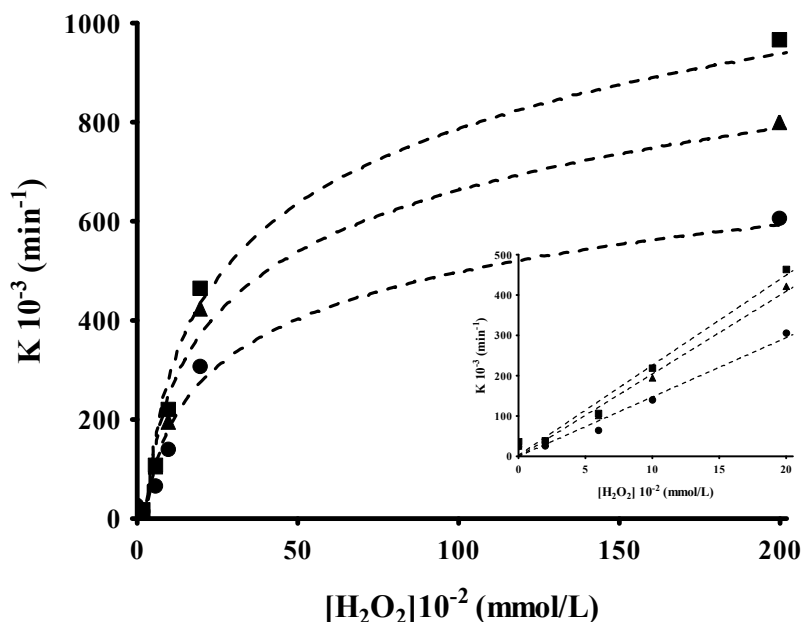
**Figura V.19.** Degradación de TC en función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones de  $H_2O_2$ . ( $\diamond$ ), 0.02 mmol/L  $H_2O_2$ ; ( $\blacktriangle$ ), 0.06 mmol/L  $H_2O_2$ ; ( $\blacksquare$ ), 0.1 mmol/L  $H_2O_2$ ; ( $\bullet$ ), 0.2 mmol/L  $H_2O_2$ ; (\*), 2 mmol/L  $H_2O_2$ .  $T = 298$  K.

**Tabla V.11.** Influencia de la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el proceso de fotodegradación de las TCs.

<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<b>x10<sup>2</sup></b> (mmol/L)</b>	<b>TC</b>				<b>CTC</b>				<b>OTC</b>			
	<b>Kx10<sup>3</sup></b> (min <sup>-1</sup> )	<b>T<sub>1/2</sub></b> (min)	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>T</b> (min)	<b>kx10<sup>3</sup></b> (min <sup>-1</sup> )	<b>T<sub>1/2</sub></b> (min)	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>T</b> (min)	<b>kx10<sup>3</sup></b> (min <sup>-1</sup> )	<b>T<sub>1/2</sub></b> (min)	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>T</b> (min)
<b>0</b>	24.3	29	0.9873	90.0	25.0	28	0.9032	88.0	36.4	19	0.9801	90.0
<b>2</b>	31.4	22	0.9712	120.0	38.1	18	0.9895	70.0	42.9	16	0.9956	90.0
<b>6</b>	65.1	11	0.8835	25.0	106.2	7	0.9798	15.0	101.6	7	0.9787	20.0
<b>10</b>	140.2	5	0.9930	9.0	218.9	3	0.9987	6.0	194.3	4	0.9885	10.0
<b>20</b>	305.3	2	0.9999	3.0	462.7	1	0.9999	3.0	420.9	2	0.9999	3.0
<b>200</b>	605.5	1	0.9999	1.8	965.9	1	0.9999	1.8	797.8	1	0.9999	1.8



Para una concentración de TCs de 20 mg/L y concentraciones crecientes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el intervalo 0.02-2 mmol/L, la degradación de las tres tetraciclinas se ajusta a una cinética de pseudo primer orden. Un incremento en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  provoca un aumento sustancial de la velocidad del proceso de degradación, reduciendo considerablemente el tiempo necesario para degradar el 100% de la concentración inicial de TCs, pasando de un tiempo de 120 min para una concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0.02 mmol/L, en el caso de TC, a tan solo 0.5 min para concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 2 mmol/L; indicando, por lo tanto, que el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  es más eficiente en la eliminación de las tetraciclinas que el UV. Si se representan las constantes de velocidad del proceso de degradación en función de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Figura V.20, se observa un comportamiento lineal para concentraciones iniciales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el rango de 0.02- 0.2 mmol/L, mientras que para concentraciones de 2 mmol/L desaparece dicho comportamiento. Esto es debido, como se comentó anteriormente, a que en altas concentraciones el peróxido de hidrogeno actúa como atrapador de radicales hidroxilo, como muestra la reacción V.12.



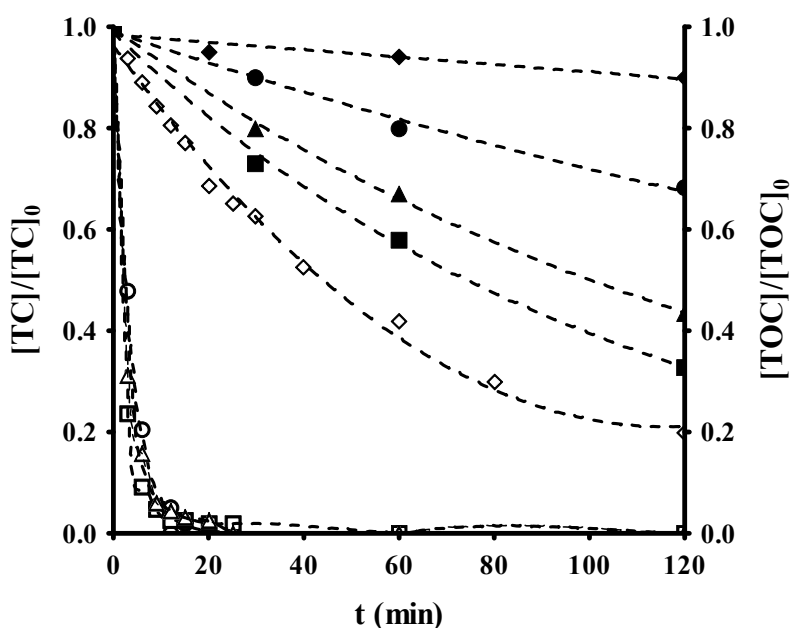
**Figura V.20.** Constantes de velocidad de la degradación de las TCs en función de la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el medio. pH = 2.0; T = 298 K. [ $\text{TCs}$ ] $_0$  = 20 mg/L. (●), TC; (▲), OTC; (■), CTC.

### 3.2.5. Aplicabilidad de la radiación UV en la degradación de las tetraciclinas en aguas de distinta composición química

Para estudiar la aplicabilidad de las lámparas de media presión en el tratamiento de tetraciclinas disueltas en aguas naturales y residuales, se ha analizado la influencia de la composición química del agua durante la fotodegradación de TC. Para ello, al igual que en el caso de la lámpara de baja presión, se han realizado experiencias con aguas de diferente procedencia y composición química como son agua ultrapura, superficial, subterránea y residual.

En la Figura V.21 se muestra las correspondientes cinéticas del proceso. En la Tabla V.12, se muestran las constantes de velocidad obtenidas para la degradación de TC en las aguas consideradas (SUP, SUB y RES). Los datos experimentales se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden, con un valor de  $k$  en SUP de  $40.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , muy superior al obtenido para la degradación de TC en agua Mili-Q (Tabla V.12). Por lo tanto, la degradación de TC en aguas naturales se ve favorecida, que al igual como sucede en la fotooxidación con la lámpara de baja presión se puede atribuir a la materia orgánica disuelta, que actúa como fotosensibilizador. Además, si aumenta el contenido en la materia orgánica disuelta la constante de velocidad disminuye para SUP, como demuestra el valor obtenido para RES de  $k$ ,  $30.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , agua con un mayor contenido en carbono orgánico, 88.9 mg/L. Esto es debido a que la materia orgánica disuelta actuaría como filtro de la radiación [38], dificultando la generación de radicales  $\text{HO}\cdot$ , dando como resultado una disminución en la constante de velocidad del proceso de fotodegradación. Por otra parte, el menor valor de  $k$  obtenido para SUB, frente al determinado en SUP, se podría atribuir a la mayor concentración de  $\text{HCO}_3^-$  presente en esta última, ya que el  $\text{HCO}_3^-$  actúa como atrapador de radicales  $\text{HO}\cdot$  como ya se dijo en el apartado anterior[39].

En la Figura V.21 también se ha incluido la variación de TOC en función del tiempo de tratamiento. En todos los casos el TOC disminuye, siendo esta disminución más acusada en el caso de RES, debido al efecto favorecedor de la MON presente en el sistema.



**Figura V.21.** Influencia de la composición química del agua en la velocidad de fotodegradación de TC y la evolución del TOC.  $[TC]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . (◇), MiliQ; (○), SUP; (△), SUB; (□), RES. (◆), TOC MiliQ; (●) TOC, SUP; (▲), TOC SUB; (■), TOC RES.

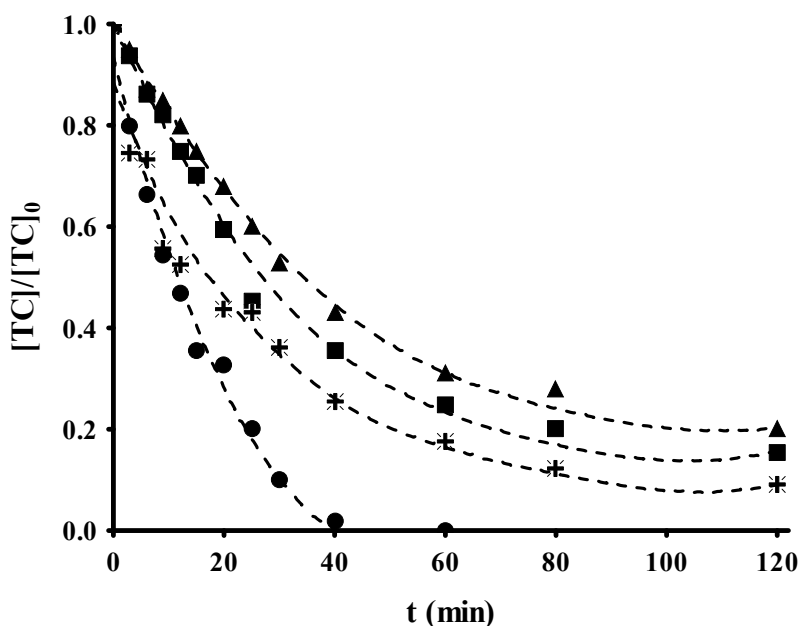
**Tabla V.12.** Influencia de la matriz (agua) en la fotólisis de tetraciclina.

Matriz	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (min)	$R^2$	Degradación %
Ultrapura	24.3	29	0.9873	90.13
Residual	40.0	17	0.9867	100.00
Subterránea	32.0	22	0.9801	100.00
Superficial	30.3	23	0.9904	100.00

### 3.2.6. Influencia de la presencia de materia orgánica natural

Para analizar la influencia de los componentes de la materia orgánica natural (MON) durante la fotodegradación de las tetraciclinas, se han realizado experiencias de

fotodegradación de TC en presencia de ácido húmico. En la Figura V.22 se exponen las correspondientes cinéticas del proceso. Para realizar estas experiencias, se ha elegido la TC ya que ésta es la más representativa del grupo de las tetraciclinas y, además, es la que se detecta con mayor frecuencia en las aguas. La concentración de la materia orgánica natural en las aguas está comprendida entre, aproximadamente, 0.1 mg y más de 100 mg de carbono orgánico disuelto por litro de agua, dependiendo del entorno de procedencia [42]. El componente MON elegido como referencia es el ácido húmico (HA), ya que éste es el principal componente de la MON. El HA se caracteriza por presentar un elevado peso molecular y una estructura compleja que contiene un gran número de anillos aromáticos y grupos funcionales oxigenados y nitrogenados [43,44].



**Figura V.22.** Degradación de TC en función del tiempo de irradiación a diferentes concentraciones de HA.  $T = 298$  K. (▲), 6 mg/L; (■), 15 mg/L; (\*), 30 mg/L; (●), 60 mg/L.  $[TC]_0 = 20$  mg/L.

En la Tabla V.13 se muestran los valores de la constante de fotodegradación de TC en presencia de diferentes concentraciones de ácido húmico. En ella, se observa un incremento en la velocidad de fotodegradación de TC a medida que aumenta la concentración de ácido húmico, lo que corrobora los resultados obtenidos en las aguas

naturales y residuales, confirmando que la materia orgánica disuelta actúa como fotosensibilizador.

**Tabla V.13.** Influencia de la presencia de ácido húmico en el proceso de fotodegradación de TC.

<b>HA</b> (mg/L)	<b>kx10<sup>3</sup></b> (min <sup>-1</sup> )	<b>T<sub>1/2</sub></b> (min)	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>T</b> (min)	<b>Ø</b> (mol/E)
<b>6</b>	16.2	43	0.9326	12	0.009
<b>15</b>	18.6	37	0.9566	12	0.010
<b>30</b>	24.7	28	0.9665	120	0.014
<b>60</b>	58.3	12	0.9746	60	0.032

#### 4. Comparación de la fotodegradación de tetraciclinas con lámpara de baja y media presión

La eficiencia en la fotodegradación de tetraciclinas, de los sistemas de luz ultravioleta con emisores de baja y media presión, es baja tanto para la eliminación del antibiótico como para la remoción del carbono orgánico total, incluso presentando toxicidad mayor que el compuesto original como es el caso de la fotodegradación con lámparas de baja presión.

Los resultados presentados en la y Tabla V.10 indican que, el tiempo necesario para que descienda la concentración a la mitad es de 38.5 min para la lámpara de baja presión y de 29 min para la lámpara de media presión, independientemente del tipo de lámpara utilizada (monocromática o policromática) solamente se ha logrado una pequeña reducción en la concentración de carbono orgánico total TOC de nuestro contaminante. Sin embargo la degradación de tetraciclinas es mayor en lámparas de media presión observándose un aumento en la constante de degradación ( $k_{TCs}$ ) de las tetraciclinas, por ejemplo para 20 mg/L de TC aumenta de 0.018 min<sup>-1</sup> a 0.025 min<sup>-1</sup> en el fotodegradación con lámpara de baja presión y media presión respectivamente.

El pH de la disolución es uno de los parámetros operacionales que modifican, considerablemente, la eficacia del proceso de fotooxidación de compuestos orgánicos. La influencia del pH en la cinética del proceso de fotooxidación de las tetraciclinas y los rendimientos cuánticos (tabla 3 y 8) muestran que los valores de  $k_{TCs}$  y  $\Phi$  son muy bajos y aumentan junto con el aumento del pH, para cada lámpara estudiada. Además, los resultados obtenidos muestran que, independientemente del valor del pH, el valor de  $\phi$  es siempre superior en la lámpara de media presión.

En el estudio de la fotodegradación de TCs en aguas reales con la lámpara de media presión, se observa una disminución de la constante de degradación, un aumento en la remoción de carbono orgánico total y una disminución de la toxicidad comparada con la lámpara de baja presión.

## 5. CONCLUSIONES

La radiación UV, generada tanto con lámparas de baja como de media presión, es eficiente para la fotooxidación de las tetraciclinas en fase acuosa, fundamentalmente, cuando éstas se encuentran en bajas concentraciones. Las constantes de velocidad obtenidas indican que el proceso de fotodegradación presenta una elevada dependencia del pH, estando favorecido a pH elevado (10), con constantes de velocidad máximas de  $0.237 \text{ min}^{-1}$  para TC,  $0.710 \text{ min}^{-1}$  para CTC y  $0.197 \text{ min}^{-1}$  para OTC.

La fotooxidación de las tetraciclinas aumenta al hacerlo el pH del medio, lo que está relacionado con la desprotonación de sus moléculas a medida que aumenta dicho parámetro. Así, el proceso de fotooxidación de los aniones  $TCs^-$  se ve favorecido ya que posee una mayor densidad electrónica en el sistema de anillos de su estructura que los cationes  $TCs^+$ , lo que promueve el ataque de las especies radicalarias.

La presencia de  $H_2O_2$  en el medio provoca un aumento sustancial de la velocidad del proceso de degradación de las TCs, reduciendo considerablemente el tiempo necesario para degradar el 100% de la concentración inicial de TCs, pasando de un tiempo de 120

min para una concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0.02 mmol/L, en el caso de TC, a tan sólo 6 min para concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 2 mmol/L, indicando, por lo tanto, que el tratamiento con el sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  es más eficiente en la eliminación de las tetraciclinas que la fotooxidación directa. Este comportamiento es debido a la generación de radicales  $\text{HO}\cdot$  en el sistema como consecuencia de las fotólisis del enlace peróxido.

La velocidad de fotooxidación de la TC en aguas naturales es mayor que en agua ultrapura, lo que se puede atribuir a la presencia de materia orgánica disuelta en el medio que puede actuar como fotosensibilizador, favoreciendo tanto la degradación directa de la TC, como la degradación indirecta mediante la formación de especies radicalarias tales como  $\text{HO}\cdot$ .

Los valores del TOC determinados al final de tratamiento indican que el porcentaje de mineralización es función de la concentración inicial de TC, siendo éste del 33.5% y del 25.2% para 10 y 20 mg de TC/L de disolución, respectivamente. El porcentaje de mineralización es más elevado en el rango de concentraciones de TC de 40-100 mg/L, con un valor medio de mineralización del 47.2%.

La toxicidad del medio aumenta al comienzo del proceso de fotooxidación de las tetraciclinas, y, en general, se necesitan tiempos de tratamiento próximos a 60 minutos para que esta toxicidad sea menor que la que presenta la disolución original.

Cuando la fotodegradación de TCs en aguas naturales se lleva a cabo con la lámpara de media presión, se observa una disminución de la constante de velocidad de degradación, un aumento en la remoción de carbono orgánico total y una disminución de la toxicidad, comparada con la lámpara de baja presión.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Doménech X. Química Ambiental. El Impacto Ambiental de los Residuos. Miraguano Ediciones 1998.
- [2] Lemaire J, Campbell I, Hulpke H. An assessment of test methods for photodegradation of chemicals in the environment. *Chemosphere* 1982;11:119-64.
- [3] Kari FG, Hilger S, Canonica S. Determination of the reaction quantum yield for the photochemical degradation of Fe(III) - EDTA: Implications for the environmental fate of EDTA in surface waters. *Environmental Science and Technology* 1995;29:1008-17.
- [4] Otto Eco España SADT. Nuevos conceptos en la desinfección de aguas mediante luz ultravioleta: lámparas de media presión Multi Banda en sistemas "In Line". *Tecnología del agua* 1999:60-5.
- [5] Clingen PH, McCarthy PJ, Jeremy R, Davies H. Enzymatic incision of UV-irradiated DNA at sites of purine photoproducts. *Biochem. Soc. Trans.* 1992;20.
- [6] Metcalf L, Eddy H. Wastewater engineering: Treatment and reuse. Metcalf & Eddy Inc 2003.
- [7] Stiff FR. The disinfection of industrial and potable water supplies using ultraviolet radiation. *Chemistry and Industry (London)* 1971;4:116-20.
- [8] Phillips R. Sources and Applications of Ultraviolet Radiation 1983.
- [9] Doménech X, Jardim WF, Litter MI. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Buenos Aires 1998:22.
- [10] Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, von Gunten U. Comparison of the efficiency of  $\cdot\text{OH}$  radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . *Water Research* 2006;40:3695-704.
- [11] Guillon S, De Laat J, Dore M, Duguet JP, Bonnel C. Comparative study of the photodegradation of aromatic compounds in water by UV and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . *Environmental Technology Letters* 1988;9:1115-28.



- [12] Wu C, Linden KG. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Water Research* 2008;42:4780-90.
- [13] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz JD, Canonica S, von Gunten U. Photooxidation of naphthalenesulfonic acids: Comparison between processes based on O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/activated carbon and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* 2007;68:1814-20.
- [14] Akmehmet Balcioğlu I, Otker M. Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>/UV processes. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 2004;28:325-31.
- [15] Kim IH, Tanaka H, Iwasaki T, Takubo T, Morioka T, Kato Y. Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with ozone, UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Science and Technology* 2008;57:195-200.
- [16] Kim I, Yamashita N, Tanaka H. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *J. Hazard. Mater.* 2009.
- [17] Glaze WH, Kang J, Chapin DH. Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Engineering* 1987;9:335-52.
- [18] Glaze WH, Lay Y, Kang J-. Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1995;34:2314-23.
- [19] Rosenfeldt EJ, Linden KG. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology* 2004;38:5476-83.
- [20] Malley JP. Evaluation of By-products Produced by Treatment of Groundwaters With Ultraviolet Irradiation. *AWWA Res.Fdn.& AWWA* 1995.
- [21] Boreen AL, Arnold WA, McNeill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquat. Sci.* 2003;65:320-41.

- [22] Lin AY-, Reinhard M. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2005;24:1303-9.
- [23] Hijnen WAM, Beerendonk EF, Medema GJ. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Research* 2006;40:3-22.
- [24] Thiele-Bruhn S, Peters D. Photodegradation of pharmaceutical antibiotics on slurry and soil surfaces. *Landbauforschung Volkenrode* 2007;57:13-23.
- [25] Kim I, Tanaka H. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environ. Int.* 2009;35:793-802.
- [26] Pereira VJ, Linden KG, Weinberg HS. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research* 2007;41:4413-23.
- [27] Canonica S, Meunier L, von Gunten U. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research* 2008;42:121-8.
- [28] Di Paola A, Addamo M, Augugliaro V, García-López E, Loddo V, Marci G et al. Photolytic and TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of aqueous solutions of tetracycline. *Fresenius Environ. Bull.* 2004;13:1275-80.
- [29] Reyes C, Fernández J, Freer J, Mondaca MA, Zaror C, Malato S et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2006;184:141-6.
- [30] Liu Y, Gan X, Zhou B, Xiong B, Li J, Dong C et al. Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO<sub>2</sub> nanopore arrays electrode. *J. Hazard. Mater.* 2009;171:678-83.
- [31] Palominos RA, Mondaca MA, Giraldo A, Peñuela G, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today* 2009.

- [32] Chen Y, Hu C, Qu J, Yang M. Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008;197:81-7.
- [33] Jiao S, Zheng S, Yin D, Wang L, Chen L. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere* 2008;73:377-82.
- [34] Canonica S, Hoigné J. Enhanced oxidation of methoxy phenols at micromolar concentration photosensitized by dissolved natural organic material. *Chemosphere* 1995;30:2365-74.
- [35] Meunier L, Canonica S, von Gunten U. Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality. *Water Research* 2006;40:1864-76.
- [36] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 2009;35:402-17.
- [37] Scully NM, McQueen DJ, Lean DRS. Hydrogen peroxide formation: The interaction of ultraviolet radiation and dissolved organic carbon in lake waters along a 43-75°N gradient. *Limnol. Oceanogr.* 1996;41:540-8.
- [38] Vione D, Maurino V, Minero C, Pelizzetti E, Harrison MAJ, Olariu R- et al. Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. *Chem. Soc. Rev.* 2006;35:441-53.
- [39] Buxton GV, Elliot AJ. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions. *Radiat. Phys. Chem.* 1986;27:241-3.
- [40] Vu TTA, Liwei H, Wang B, Deng N. Photodegradation of tetracycline in water in the presence of ferric-oxalate complex. *Res. J. Chem. Environ.* 2010;14:93-5.
- [41] Halling-Sørensen B, Sengeløv G, Tjørnelund J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2002;42:263-71.

- [42] Artinger R, Buckau G, Geyer S, Fritz P, Wolf M, Kim JI. Characterization of groundwater humic substances: Influence of sedimentary organic carbon. *Appl. Geochem.* 2000;15:97-116.
- [43] Steelink C. Investigating humic acids in soils. *Anal. Chem.* 2002;74:327A-33A.
- [44] Cooper WJ, Song W, Gonsior M, Kalnina D, Peake BM, Mezyk SP. Recent advances in structure and reactivity of dissolved organic matter in natural waters. *Water Science and Technology: Water Supply* 2008;8:615-23.
- [45] Zepp RG, Hoigné J, Bader H. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. *Environmental Science and Technology* 1987;21:443-50.
- [46] Torrents A, Anderson BG, Bilbouljian S, Johnson WE, Hapeman CJ. Atrazine photolysis: Mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 1997;31:1476-82.
- [47] Groocock NH. Disinfection of drinking water by ultraviolet light. *J. Inst. Water Eng. Sci.* 1984;38:163-72.
- [48] Von Sonntag C, Mertens GMR, Schuchmann MN, Schuchmann HP. UV radiation and/or oxidants in water pollution control. *Aqua* 1993;42:201-11.
- [49] Von Sonntag C, Schuchmann H-. Suppression of hydroxyl radical reactions in biological systems: Considerations based on competition kinetics. *Meth. Enzymol.* 1994;233:47-56.
- [50] Scholes ML, Schuchmann MN, Von Sonntag C. Enhancement of radiation-induced base release from nucleosides in alkaline solution: Essential role of the O<sub>2</sub><sup>-</sup> radical. *Int. J. Radiat. Biol.* 1992;61:443-9.
- [51] Sharpless CM, Seibold DA, Linden KG. Nitrate photosensitized degradation of atrazine during UV water treatment. *Aquatic Sci.* 2003;65:359-66.
- [52] Brezonik PL, Fulkerson-Brekken J. Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents. *Environ. Sci. Technol.* 1998;32:3004-10.





**CAPÍTULO VI**  
**OXIDACIÓN/REDUCCIÓN DE LAS**  
**TETRACICLINAS MEDIANTE**  
**RADIACIÓN GAMMA**



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Fundamentos de la radiólisis de aguas

En las últimas décadas ha aumentado considerablemente el volumen de aguas residuales a tratar, así como el número de sustancias contaminantes presentes en ellas, lo que ha dado lugar a que las tecnologías convencionales empleadas en su tratamiento no sean eficaces en su eliminación o en la desinfección de las mismas. Por ello, el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas tanto al tratamiento de las aguas residuales industriales y/o municipales, como de las usadas para consumo, es fundamental para la sostenibilidad de muchos países. Es precisamente dentro de este contexto donde surge el uso de las radiaciones ionizantes como una alternativa a los tratamientos convencionales, ya que las radiaciones ionizantes pueden degradar tanto los compuestos tóxicos orgánicos e inorgánicos como los contaminantes biológicos.

Como fuentes de radiaciones ionizantes se pueden emplear emisores de radiación gamma, entre los que destacan los radionucleidos  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , o bien aceleradores de electrones. El empleo de éstos últimos ha experimentado un gran auge, ya que su uso ha mostrado ser una alternativa eficaz en el tratamiento de efluentes industriales en los que las tecnologías convencionales no han proporcionado buenos resultados. Un ejemplo de esto lo constituyen las aguas residuales procedentes de la industria textil, en donde las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs o PAOs) convencionales, es decir, proceso Fenton, UV, ozonización o UV/O<sub>3</sub>, no constituyen una alternativa adecuada para su tratamiento, mientras que el empleo de aceleradores de electrones ha demostrado ser una buena opción, ya que mediante esta tecnología se consiguen: decolorar por completo las aguas residuales, valores de TOC inferiores a los obtenidos mediante los PAOs convencionales y el coste del tratamiento, dependiendo de la tipología del agua a tratar, puede llegar a ser inferior al de la mayoría de tratamientos convencionales [1].

Los PAOs implican la generación *in situ* de radicales libres muy reactivos, principalmente el radical HO•, que reacciona con los contaminantes, degradándolos e, incluso, puede llegar a mineralizarlos. En algunos casos, la vía oxidante es muy lenta,



siendo más favorable el empleo de radicales reductores como es el caso de los electrones solvatados ( $e_{aq}^-$ ) o el átomo de hidrógeno ( $H\bullet$ ). De aquí que se plantee el tratamiento de las aguas contaminadas con radiaciones ionizantes como una alternativa a considerar, ya que la irradiación del agua da lugar a la formación simultánea de especies radicalarias oxidantes y reductoras. Este hecho posibilita que su uso sea adecuado en el tratamiento de aguas contaminadas con una amplia gama de contaminantes.

Debido a la gran variedad y complejidad de las aguas residuales generadas por las diferentes industrias, no es posible establecer un protocolo estandarizado para el uso de las radiaciones ionizantes como método eficaz en el tratamiento de los efluentes, siendo necesario el estudio pormenorizado de cada uno de los casos. Pero, como norma general, se puede afirmar que el uso de la radiación ionizante como método de tratamiento de las aguas contaminadas es factible, y económicamente rentable, cuando los tratamientos convencionales fallan.

Desde 1901 se sabe que la radiación es capaz de descomponer la molécula de agua, y es precisamente en este hecho en el que se basa el tratamiento de las aguas con radiaciones ionizantes, ya que al exponer las moléculas de agua a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía (Rayos  $\gamma$ , rayos X o aceleradores de haces de electrones), se produce su ionización y excitación, formándose mediante un complejo mecanismo de reacciones radicales muy activos como:  $e_{aq}^-$ ,  $H\bullet$  y  $HO\bullet$ , iones como  $H_3O^+$  y moléculas estables como:  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ . Las tres primeras especies son los productos primarios de la radiólisis del agua.

En la Tabla VI.1 se muestra una estimación de la concentración de las especies reactivas más importantes que se generan durante la radiólisis del agua pura en función de la dosis absorbida [2].

**Tabla VI.1.** Concentración de especies reactivas generadas en agua pura en función de las dosis habituales de irradiación gamma.

<b>Dosis absorbida (kGy)</b>	<b>Concentración (mM)</b>			
	<b><math>e_{aq}^-</math></b>	<b><math>H\bullet</math></b>	<b><math>HO\bullet</math></b>	<b><math>H_2O_2</math></b>
0.1	0.03	0.01	0.03	0.01
0.5	0.14	0.03	0.14	0.04
1.0	0.27	0.06	0.28	0.07
5.0	1.35	0.30	1.40	0.35
10.0	2.70	0.60	2.80	0.70

Los  $e_{aq}^-$  y los  $H\bullet$  son reductores fuertes que frente a compuestos orgánicos actúan de manera diferente: i) el  $e_{aq}^-$  se comporta como nucleófilo, actuando, preferentemente, sobre dobles enlaces sustituidos o sobre los anillos aromáticos, y ii) el  $H\bullet$  extrae átomos de hidrógeno de enlaces saturados o se adiciona a centros insaturados. Por otra parte, el  $HO\bullet$  actúa como oxidante, y, frente a compuestos orgánicos, se comporta como electrófilo, reaccionando fácilmente con enlaces insaturados, adicionándose, preferentemente, sobre anillos aromáticos. Por todo ello, algunos autores se refieren a estos tratamientos como Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción (PAO/Rs).

En la Tabla VI.2 se muestran algunos de los PAO/Rs más empleados en la eliminación de contaminantes presentes en las aguas, así como las especies radicalarias involucradas. El uso de estos procesos es cada vez más común, en particular en las aguas destinadas a su reutilización [3].

**Tabla VI.2.** Resumen de Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción y las especies involucradas en la destrucción química del contaminante [3].

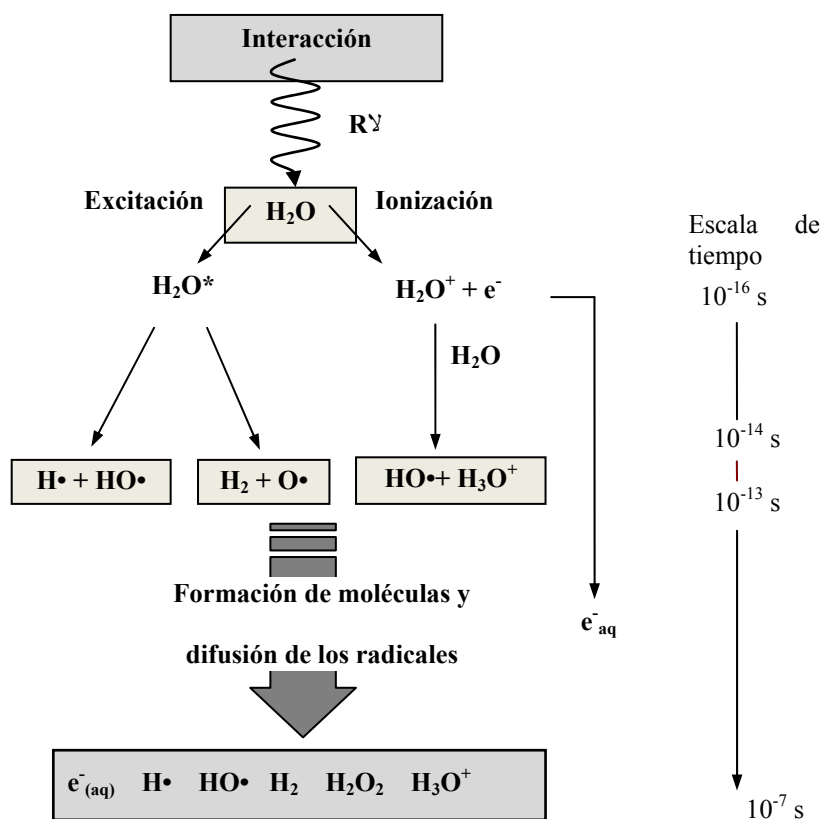
Sistema	HO•	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	H•
Sonolisis	X	-	X
Cavitación Electro-hidráulica	X	-	X
Agua supercrítica	X	-	X
Irradiación gamma	X	X	X
Irradiación haz de electrones	X	X	X

Los procesos involucrados en la radiólisis del agua han sido ampliamente estudiados y documentados [4], habiéndose establecido las etapas que se relacionan en el Tabla VI.3 [5].

**Tabla VI.3.** Etapas de la radiólisis del agua.

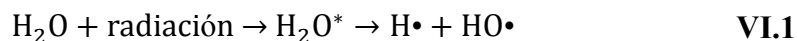
Tiempo	Etapas
10 <sup>-18</sup> s	1. Absorción de la radiación ionizante
10 <sup>-16</sup> s	2. Procesos físicos: Ionización Excitación
10 <sup>-12</sup> s	3. Procesos fisicoquímicos: Formación de radicales libres Rotura de enlaces químicos
10 <sup>-12</sup> s	4. Procesos químicos:
10 <sup>-6</sup> s	Reacción de los radicales libres

La exposición de las moléculas de agua a la radiación ionizante origina una compleja serie de cambios físicos y químicos en la molécula de agua en un corto espacio de tiempo (Figura VI.1), dando lugar a su radiólisis y a la formación de los correspondientes especies radicalarias.

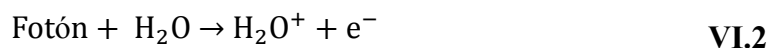


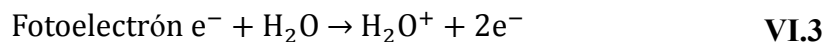
**Figura VI.1.** Especies generadas en la radiólisis del agua pura a pH neutro.

El fenómeno inicial en la interacción de la radiación con la molécula de agua es la absorción de la radiación en el medio, en un intervalo de tiempo del orden de los  $10^{-18}$  s (Tabla VI.3), para, producirse a continuación, los fenómenos de excitación e ionización de la molécula de agua en la etapa física (Figura VI.1), dando lugar a moléculas muy inestables. Las moléculas de agua excitada se disocian en menos de  $10^{-16}$  s (Tabla VI.3) para formar radicales libres (Ecuación VI.1):

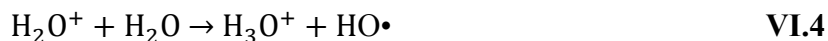


La ionización del agua se produce por la absorción de un fotoelectrón o electrón Compton, Ecuaciones VI.2 y VI.3, requiriéndose para ello tan sólo 13eV [5]. El desplazamiento de un electrón de la molécula de agua origina el radical iónico  $\text{H}_2\text{O}^+$  y un electrón,  $e^-$ , con una determinada energía cinética.





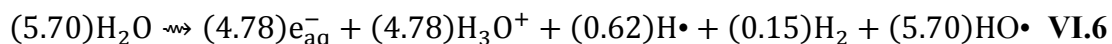
Los iones formados,  $\text{H}_2\text{O}^{+}$ , son extremadamente inestables, con un tiempo de vida media de unos  $10^{-16}$  s, y originan radicales neutros muy reactivos (Ecuación VI.4).



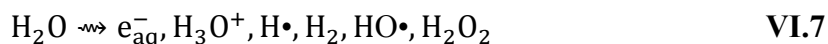
Por otro lado, el electrón liberado en el momento de la ionización,  $e^{-}$ , con una determinada energía cinética, se estabiliza mediante colisiones sucesivas con moléculas de agua, transformándose en un electrón termalizado  $e_{te}^{-}$ , que se rodea de moléculas de agua para formar un electrón hidratado, que recibe el nombre de electrón acuoso,  $e_{aq}^{-}$  (Ecuación VI.5)



En la tercera etapa, llamada fisicoquímica, que transcurre en un tiempo de  $10^{-12}$  s, las especies formadas no se desplazan significativamente, generando zonas muy heterogéneas, con una elevada concentración local de especies radicalarias y moleculares, donde se ven favorecidas las reacciones de recombinación radicalaria frente a los mecanismos de difusión. En estas regiones las especies predominantes son  $e_{aq}^{-}$ ,  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  y  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  [6-9]. El rendimiento radioquímico de las distintas especies formadas en esta etapa se muestra en la Ecuación VI.6.



En la cuarta etapa, la etapa química, se completa la homogenización del medio después de  $10^{-9}$  s, transformándose el medio sobre el que incide la radiación en una disolución homogénea de radicales libres y productos moleculares.



El rendimiento radioquímico al final del proceso de homogenización, para las especies más relevantes formadas en la radiólisis, es el que se indica a continuación [6-12].

$$G_{\text{HO}\cdot} = 0.29 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

$$G_{H\cdot} = 0.057 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

$$Ge_{\text{aq}}^{-} = 0.28 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

$$G_{H_2} = 0.046 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

$$G_{H_2O_2} = 0.072 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

El rendimiento radioquímico medio del proceso, G, depende de factores tales como: pH de la disolución, temperatura, energía impartida por unidad de recorrido en el medio acuoso por la radiación incidente, dosis absorbida, tasa de dosis y presencia de gases disueltos. Por ello, se pueden obtener medios en los que predominen las especies oxidantes, HO•, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, o las reductoras, H• y e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, dependiendo del soluto a degradar. Finalmente, en la Tabla VI.4 se muestran las reacciones radicalarias que tienen lugar en la radiólisis del agua pura con sus correspondientes energías de activación y constantes de velocidad [6,11].

**Tabla VI.4.** Reacciones radicalarias implicadas en la radiólisis del agua pura, con sus correspondientes energías de activación (E<sub>a</sub>) y constantes de velocidad.

Nº	Reacción	k (k <sub>min</sub> -k <sub>max</sub> )* (mol <sup>-1</sup> ·L·s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
1	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O → H• + OH <sup>-</sup>	1.9x10 <sup>1</sup>	-
2	2 H <sub>2</sub> O + e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	5.5 (5.0 – 7.0)x10 <sup>9</sup>	20.5
3	H <sub>2</sub> O + e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H• → H <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	2.5x10 <sup>10</sup>	12.6
4	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + HO• → OH <sup>-</sup>	3.0x10 <sup>10</sup>	12.6
5	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	1.9 (1.8 – 1.9)x10 <sup>10</sup>	13.0
6	H <sub>2</sub> O + e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	1.3x10 <sup>10</sup>	18.8
7	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → H•	2.3 (2.2 – 2.4)x10 <sup>10</sup>	12.2
8	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HO• + OH <sup>-</sup>	1.1(0.95 – 1.2)x10 <sup>10</sup>	15.1
9	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.3x10 <sup>10</sup>	12.6
10	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → O <sup>•-</sup> + OH <sup>-</sup>	3.5x10 <sup>9</sup>	-
11	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + O <sup>•-</sup> + H <sub>2</sub> O → 2OH <sup>-</sup>	2.2x10 <sup>10</sup>	-
12	H• + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + HO•	1.0x10 <sup>1</sup>	-
13	H• + H• → H <sub>2</sub>	7.8 (7.75 – 12.0)x10 <sup>9</sup>	12.6
14	H• + HO• → H <sub>2</sub> O	7.0x10 <sup>9</sup>	12.6
15	H• + OH <sup>-</sup> → e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	1.9 (1.8 – 2.0)x10 <sup>7</sup>	26.0

**Tabla VI.4.** Reacciones radicalarias implicadas en la radiólisis del agua pura, con sus correspondientes energías de activación ( $E_a$ ) y constantes de velocidad. (continuación)

Nº	Reacción	$k$ ( $k_{\min}$ - $k_{\max}$ ) <sup>*</sup> ( $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)
16	$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$2.1 \times 10^{10}$	12.6
17	$\text{H}\cdot + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1.0 (1.0 - 2.0) \times 10^{10}$	12.6
18	$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$9.0 \times 10^7$	13.6
19	$\text{H}\cdot + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2.0 \times 10^{10}$	12.6
20	$\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 (5.2 - 6.2) \times 10^9$	8.0
21	$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 (2.0 - 3.8) \times 10^7$	14.0
22	$\text{HO}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$4.2 (3.4 - 6.0) \times 10^7$	18.0
23	$\text{HO}\cdot + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8.0 (7.0 - 9.4) \times 10^9$	12.6
24	$\text{HO}\cdot + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2.0 \times 10^{10}$	-
25	$\text{HO}\cdot + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$7.5 (5.6 - 8.3) \times 10^9$	12.6
26	$\text{HO}\cdot + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.0 (6.0 - 6.6) \times 10^9$	12.6
27	$\text{O}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^8$	-
28	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	$8.9 \times 10^7$	8.8
29	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$2.0 \times 10^6$	24.7
30	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}\cdot$	3.7	20.0
31	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	0.3	12.6
32	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{HO}\cdot$	16	20.0
33	$2\text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{HO}\cdot$	$4.5 \times 10^{10}$	12.6

\*Entre paréntesis se muestran los valores máximos y mínimos encontrados en bibliografía, para cada una de las reacciones en las que se indican dichos valores.

## 1.2. Motivaciones para llevar a cabo la eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante el uso de irradiación gamma

Como se indicó en el Capítulo I, se han determinado concentraciones variables de TCs en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales en un rango de valores de: i) 0.03-620 ng/L para la TC [13-17]; ii) 60-40 ng/L para la CTC [14,17] y iii) < 30 ng/L para la OTC [14], indicando, por lo tanto, que los tratamientos convencionales de las aguas residuales no son eficaces en la eliminación total de estos microcontaminantes. Además algunos investigadores [18-21] han puesto de manifiesto que los compuestos de

degradación de las tetraciclinas y de otros antibióticos presentan cierto grado de toxicidad.

Por otra parte, como se ha puesto de manifiesto en capítulos anteriores, si bien la toxicidad del agua conteniendo tetraciclinas se reduce drásticamente con los diferentes tratamientos estudiados, el grado de mineralización de los compuestos de degradación no es muy elevado. Por todo ello, es necesario el estudio y desarrollo de nuevas alternativas tecnológicas, entre las que cabe destacar los procesos avanzados de oxidación reducción y, entre ellos, los sistemas basados en el uso de las radiaciones ionizantes. Aunque existe en bibliografía algunas publicaciones relacionadas con la eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante radiaciones ionizantes [22], éste proceso no está completamente estudiado. Por lo tanto, es necesario conocer la efectividad de este sistema cuando las TCs se encuentran en aguas naturales (superficial, subterránea y residual), así como la toxicidad del medio durante el tratamiento. Todos estos aspectos serán estudiados en el presente Capítulo.

### 1.3. Objetivos

De acuerdo con lo expuesto en los anteriores apartados, en este capítulo se aborda el estudio y análisis de la efectividad de la radiación gamma en la degradación de las tetraciclinas en fase acuosa estudiando la influencia de: i) las variables operacionales, (tasa de dosis, concentración inicial, pH del medio y la adición de  $H_2O_2$ ); ii) la presencia de los aniones  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$ ; iii) la presencia de materia orgánica, tomando, en este caso, como sustancia de referencia el ácido húmico; iv) la matriz acuosa, tratando para ello disoluciones de las tres TCs en agua ultrapura, superficial, subterránea y residual. Finalmente, se analizará la variación de la concentración del carbono orgánico total y de la toxicidad del medio en el intervalo de dosis 0-1000 Gy.



## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Los reactivos químicos usados en este estudio (TCs, ácido fosfórico, fosfato de sodio monobásico, fosfato de sodio dibásico, cloruro de sodio, nitrato de sodio, nitrito de sodio, carbonato de sodio, peróxido de hidrogeno, trietilamina, acetonitrilo y ácido oxálico) son de grado analítico y han sido suministrado por Sigma-Aldrich. Las disoluciones se han preparado con agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore).

### 2.2. Fuente de irradiación

Los estudios de irradiación se realizaron con un irradiador gamma, marca J.L. Shepherd & Associates, serie MARK-I, modelo 30, ubicado en la Unidad de Radiología Experimental del Centro de Investigación Biomédica de la Universidad de Granada (Granada, España). El equipo porta cuatro fuentes radiactivas de alta actividad de <sup>137</sup>Cs, autocontenidas, con una actividad total conjunta de  $3.70 \times 10^{13}$  Bq (1.000 Ci). La cámara de irradiación tiene un volumen útil de 8.25 L, y está dotada de un sistema de giro que permite garantizar la uniformidad de dosis en todo el volumen de irradiación. El equipo posee tres posiciones de irradiación que permiten trabajar a tres tasas de dosis diferentes: i) Posición 1: 3.83 Gy/min; ii) Posición 2: 1.66 Gy/min; iii) Posición 3: 1.06 Gy/min. Las muestras de tetraciclinas se irradiaron en viales de 2 mL, a presión atmosférica, desaireadas, selladas con tapones de rosca para evitar la entrada de aire, y a temperatura ambiente (25 °C).

### 2.3. Métodos analíticos

La determinación de la concentración de TCs, pH de las disoluciones, TOC y toxicidad se llevaron a cabo siguiendo los métodos indicados en el Apartado 2.5 del Capítulo IV.

Las aguas superficiales, subterráneas y residuales utilizadas son las mismas que se han usado en capítulos anteriores y sus características se exponen en la Tabla III.1 del Capítulo III.

#### 2.4. Determinación del rendimiento radioquímico, G

La eficiencia del proceso de irradiación viene dada por el parámetro G (rendimiento radioquímico), el cual se define como el número de moléculas formadas de un producto, o el cambio que experimenta una especie dada cuando se absorbe una energía de 100 eV en el medio, y se calcula mediante la ecuación VI.8.

$$G = \frac{[C_0 - C] \cdot N_A}{D \cdot 6.24 \cdot 10^{16}} \quad \text{VI.8}$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de TCs (mol/L), C es la concentración de TCs a la dosis D (mol/L), D es la dosis absorbida (Gy),  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol) y  $6.24 \times 10^{16}$  es el factor de conversión de Gy a 100 eV/L. El valor de G suele mostrarse sin unidades, aunque puede expresarse en  $\mu\text{mol/J}$ , ya que  $1 \text{ molécula} \cdot (100 \text{ eV})^{-1} = 0.10364 \mu\text{mol/J}$ .

#### 2.5. Determinación de los valores $D_{0.5}$ y $D_{0.9}$

La constante de dosis,  $k_1$  ( $\text{Gy}^{-1}$ ), se determina de la pendiente de la recta obtenida al representar el logaritmo (Ln) de la concentración de tetraciclina (mM) frente a la dosis absorbida (Gy). Estas constantes de dosis se han usado para calcular las dosis requeridas para degradar el 50 % y 90 % de las tetraciclinas (valores de  $D_{0.5}$  y  $D_{0.9}$ ), las cuales se han determinado mediante las Ecuaciones VI.9-10.

$$D_{0.50} = \frac{\text{Ln}(2)}{k_1} \quad \text{VI.9}$$

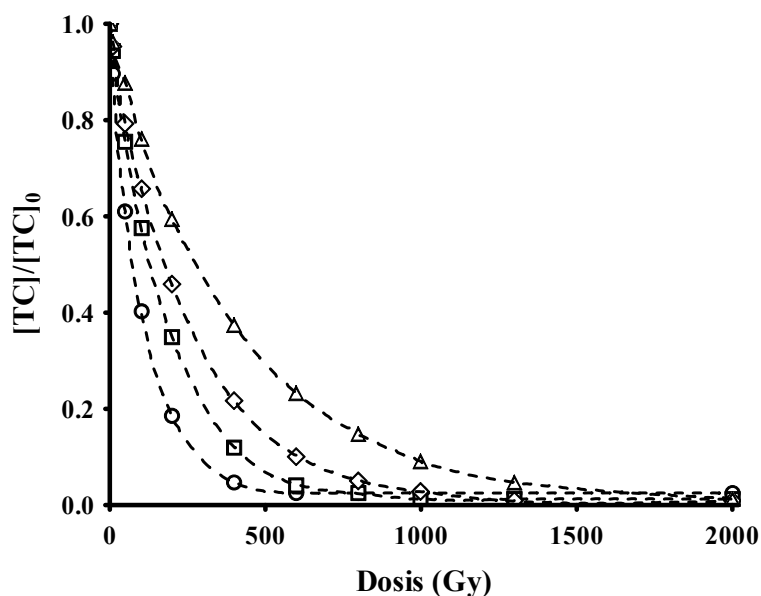
$$D_{0.90} = \frac{\text{Ln}(10)}{k_1} \quad \text{VI.10}$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla VI.5 se presentan las condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para la degradación de TCs mediante radiación gamma. Toda la experimental presentada en esta tabla se irá dicustiendo a lo largo del Capítulo

#### 3.1. Degradación de la TC mediante radiación gamma

Durante el proceso radiolítico se generan especies muy reactivas,  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$ , (Tabla VI.4), responsables de la degradación de los contaminantes presentes [23]. En la Figura VI.2 se muestran las cinéticas del proceso de degradación radiolítica de la tetraciclina en función de la dosis adsorbida, para concentraciones iniciales de: 20, 40, 60 y 100 mg/L, (Exp. N°. 5-8, Tabla VI.5).



**Figura VI.2.** Influencia de la concentración inicial en la degradación radiolítica de TC. (○), 20 mg/L; (□), 40 mg/L; (◇), 60 mg/L; (Δ), 100 mg/L. pH = 4.5. T=298 K. Dosis 1.66 Gy/min.

**Tabla VI.5.** Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para la degradación de TCs mediante radiación gamma.

N° Exp.	[TCs] <sub>0</sub>			Dosis (Gy/min)	Matriz del agua	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (μMol)	[Cl <sup>-</sup> ] (mg/L)	[NO <sub>2</sub> ] (mg/L)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] (mg/L)	[AH] (mg/L)	Aire	k <sub>1</sub> ×10 <sup>2</sup> (Gy <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	D <sub>0.50</sub> (Gy)	D <sub>0.90</sub> (Gy)	G <sub>0</sub> ×10 <sup>2</sup> (μmol·J <sup>-1</sup> )
	TC	CTC	OTC															
1	20	-	-	3.83	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.9984	66	222	40
2	40	-	-	3.83	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.9946	150	497	43
3	60	-	-	3.83	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.9996	211	700	45
4	100	-	-	3.83	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.9986	331	1100	51
5	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.9998	72	238	37
6	40	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.6	0.9999	127	422	39
7	60	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.4	0.9995	175	580	43
8	100	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.9997	275	915	49
9	20	-	-	1.06	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.9	0.9979	78	258	33
10	40	-	-	1.06	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.9977	155	514	37
11	60	-	-	1.06	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.9957	224	742	39
12	100	-	-	1.06	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.9994	351	1168	42
13	20	-	-	1.66	miliQ	2.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.9952	67	223	44
14	20	-	-	1.66	miliQ	4.0	-	-	-	-	-	-	-	1.3	0.9922	52	173	43
15	20	-	-	1.66	miliQ	6.0	-	-	-	-	-	-	-	1.4	0.9903	49	161	67
16	20	-	-	1.66	miliQ	8.0	-	-	-	-	-	-	-	1.4	0.99	49	162	57
17	20	-	-	1.66	miliQ	10.0	-	-	-	-	-	-	-	1.3	0.9912	53	176	58
18	-	20	-	1.66	miliQ	2.0	-	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9968	58	192	36
19	-	20	-	1.66	miliQ	4.0	-	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9915	59	197	45
20	-	20	-	1.66	miliQ	6.0	-	-	-	-	-	-	-	1.3	0.9979	53	176	144
21	-	20	-	1.66	miliQ	8.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	20	-	1.66	miliQ	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	-	-	20	1.66	miliQ	2.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.9984	71	235	66
24	-	-	20	1.66	miliQ	4.0	-	-	-	-	-	-	-	1.3	0.9959	52	173	76
25	-	-	20	1.66	miliQ	6.0	-	-	-	-	-	-	-	1.3	0.9933	52	172	94
26	-	-	20	1.66	miliQ	8.0	-	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9986	58	192	59

**Tabla VI.5.** Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para la degradación de TCs mediante radiación gamma.

(Continuación)

Nº. Exp.	[TCs] <sub>0</sub> (mg/L)			Dosis (Gy/min)	Matriz del agua	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (μMol)	[Cl <sup>-</sup> ] (mg/L)	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg/L)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg/L)	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] (mg/L)	[AH] (mg/L)	Aire	k <sub>1</sub> ×10 <sup>2</sup> (Gy <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	D <sub>0.50</sub> (Gy)	D <sub>0.90</sub> (Gy)	G <sub>0</sub> ×10 <sup>2</sup> (μmol·J <sup>-1</sup> )
	TC	CTC	OTC															
27	-	-	20	1.66	miliQ	10.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.9992	67	223	36
28	20	-	-	1.66	miliQ	2.0	1	-	-	-	-	-	-	1.3	0.9995	55	181	57
29	20	-	-	1.66	miliQ	2.0	5	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9978	57	188	41
30	20	-	-	1.66	miliQ	2.0	10	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9970	55	184	34
31	20	-	-	1.66	miliQ	2.0	25	-	-	-	-	-	-	1.1	0.9953	62	207	31
32	20	-	-	1.66	miliQ	2.0	50	-	-	-	-	-	-	1.1	0.9997	60	201	21
33	20	-	-	1.66	miliQ	2.0	100	-	-	-	-	-	-	0.9	0.9931	77	255	16
34	-	20	-	1.66	miliQ	2.0	1	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9957	58	191	29
35	-	20	-	1.66	miliQ	2.0	5	-	-	-	-	-	-	1.1	0.9985	64	214	32
36	-	20	-	1.66	miliQ	2.0	10	-	-	-	-	-	-	0.9	0.9996	70	233	33
37	-	20	-	1.66	miliQ	2.0	25	-	-	-	-	-	-	1.1	0.9971	61	203	27
38	-	20	-	1.66	miliQ	2.0	50	-	-	-	-	-	-	0.9	0.9962	73	241	16
39	-	20	-	1.66	miliQ	2.0	100	-	-	-	-	-	-	0.6	0.9878	125	414	16
40	-	-	20	1.66	miliQ	2.0	1	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9992	60	201	57
41	-	-	20	1.66	miliQ	2.0	5	-	-	-	-	-	-	1.1	0.9980	58	193	58
42	-	-	20	1.66	miliQ	2.0	10	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9990	60	199	46
43	-	-	20	1.66	miliQ	2.0	25	-	-	-	-	-	-	1.0	0.9986	67	223	34
44	-	-	20	1.66	miliQ	2.0	50	-	-	-	-	-	-	1.1	0.9962	64	212	19
45	-	-	20	1.66	miliQ	2.0	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46	20	-	-	1.66	miliQ	4.4	-	10	-	-	-	-	-	1.9	0.9900	36	119	61
47	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	20	-	-	-	-	-	1.7	0.9954	40	133	53
48	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	50	-	-	-	-	-	0.9	0.9965	78	258	36
49	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	100	-	-	-	-	-	0.8	0.9975	86	285	30
50	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	1000	-	-	-	-	-	0.9	0.9996	77	256	23
51	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	10	-	-	-	-	0.7	0.9826	91	301	78

**Tabla VI.5.** Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para la degradación de TCs mediante radiación gamma.

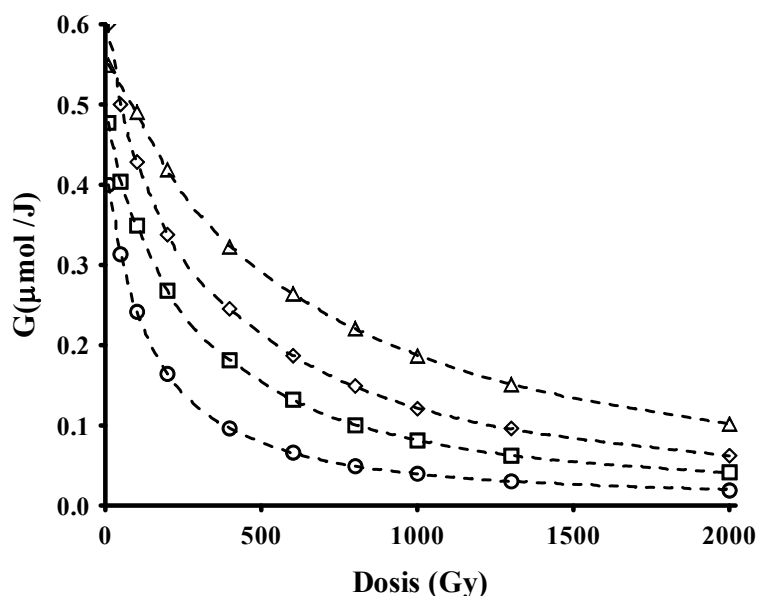
(Continuación)

Nº. Exp.	[TCs] <sub>0</sub> (mg/L)			Dosis (Gy/min)	Matriz del agua	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (μMol)	[Cl <sup>-</sup> ] (mg/L)	[NO <sub>2</sub> ] (mg/L)	[NO <sub>3</sub> ] (mg/L)	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] (mg/L)	[AH] (mg/L)	Aire	k <sub>1</sub> ×10 <sup>2</sup> (Gy <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	D <sub>0.50</sub> (Gy)	D <sub>0.90</sub> (Gy)	G <sub>0</sub> ×10 <sup>2</sup> (μmol·J <sup>-1</sup> )
	TC	CTC	OTC															
52	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	20	-	-	-	-	0.49	0.9682	139	463	55
53	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	50	-	-	-	-	0.35	0.9857	198	658	23
54	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	100	-	-	-	-	0.08	0.9990	826	2745	17
55	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	1000	-	-	-	-	0.04	0.9893	1665	5532	15
56	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	10	-	-	-	1.2	0.9973	54	181	53
57	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	20	-	-	-	0.6	0.9911	116	384	40
58	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	50	-	-	-	0.3	0.9983	215	714	38
59	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	100	-	-	-	0.2	0.9892	374	1243	35
60	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	1000	-	-	-	0.1	0.9902	568	1885	28
61	20	-	-	1.66	miliQ	8.0	-	-	-	-	10	-	-	1.5	0.9960	45	150	67
62	20	-	-	1.66	miliQ	9.6	-	-	-	-	20	-	-	2.1	0.9970	33	109	79
63	20	-	-	1.66	miliQ	10.2	-	-	-	-	50	-	-	3.0	0.9959	23	78	104
64	20	-	-	1.66	miliQ	10.6	-	-	-	-	100	-	-	3.7	0.9946	19	62	158
65	20	-	-	1.66	miliQ	11.3	-	-	-	-	1000	-	-	2.9	0.9996	23	78	89
66	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	1	-	3.2	0.9915	22	72	160
67	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	10	-	2.6	0.9916	26	87	99
68	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	20	-	1.6	0.9955	44	145	56
69	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	50	-	0.9	0.9926	74	246	43
70	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	100	-	0.7	0.9977	90	298	37
71	20	-	-	1.66	miliQ	4.5	-	-	-	-	-	-	Sat	0.9	0.9956	70	232	40
72	20	-	-	1.66	Sup	4.5	-	-	-	-	-	-	-	1.2	0.9946	55	184	57
73	20	-	-	1.66	Sub	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.7	0.9910	104	345	51

**Tabla VI.5.** Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para la degradación de TCs mediante radiación gamma.  
(Continuación)

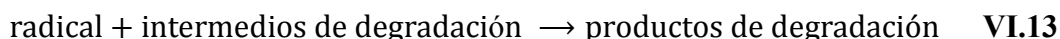
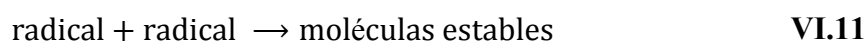
Nº. Exp.	[TCs] <sub>0</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )			Dosis (Gy/min)	Matriz del agua	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (μMol)	[Cl <sup>-</sup> ] (mg/L)	[NO <sub>2</sub> ] (mg/L)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg/L)	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] (mg/L)	[AH] (mg/L)	Aire	k <sub>1</sub> ×10 <sup>2</sup> (Gy <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	D <sub>0.50</sub> (Gy)	D <sub>0.90</sub> (Gy)	G <sub>0</sub> ×10 <sup>2</sup> (μmol·J <sup>-1</sup> )
	TC	CTC	OTC															
74	20	-	-	1.66	Res	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.9943	228	758	44
75	-	20	-	1.66	Sup	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.6	0.9927	107	356	37
76	-	20	-	1.66	Sub	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.4	0.9930	153	508	20
77	-	20	-	1.66	Res	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.9955	232	769	13
78	-	-	20	1.66	Sup	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.9950	142	472	50
79	-	-	20	1.66	Sub	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.4	0.9983	168	557	22
80	-	-	20	1.66	Res	4.5	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.9996	201	668	21

Como se observa, a medida que aumenta la dosis absorbida disminuye la concentración de TC, siendo este efecto más acusado cuanto menor es la concentración inicial. Además, si se representa el valor G, calculado mediante la ecuación VI.8, frente a la dosis absorbida, Figura VI.3, se observa que al aumentar la dosis disminuye el rendimiento radioquímico.



**Figura VI.3.** Variación del rendimiento radioquímico inicial con la dosis absorbida. (○), 20 mg/L; (□), 40 mg/L; (◇), 60 mg/L; (Δ), 100 mg/L. pH = 4.5. T=298 K. Dosis 1.66 Gy/min.

Estos resultados pueden explicarse considerando las reacciones de competición cinética que se establecen en el estado estacionario del proceso radiolítico, las cuales se pueden representar de forma general mediante las ecuaciones VI.11-VI.13.



De acuerdo con la suposición de estado estacionario, la tasa de formación de radicales en la radiólisis del agua es igual a su tasa de extinción. Por lo tanto, sus concentraciones en el medio dependen, de la dosis absorbida D y de la concentración de TCs presentes.



Para una dosis fija,  $D$ , un aumento de la concentración inicial de TCs reduce la concentración en el estado estacionario de los radicales, ya que se favorece la reacción VI.12, de aquí que aumente el valor de  $G$ , puesto que éste es una medida de la eficiencia del proceso degradativo. Por el contrario, para una concentración inicial dada, a una mayor  $D$ , disminuye el valor de  $G$ , Figura VI.3, ya que los intermedios de degradación compiten con la TCs por los radicales, reacción VI.13, y como resultado, disminuye la eficiencia del proceso degradativo de la TC [24]. Además, a partir de la representación de  $G$  vs  $D$ , se puede determinar el valor del rendimiento radioquímico inicial,  $G_0$ , para la concentración inicial de TCs, ajustando los datos a una ecuación del tipo  $G = A + (G_0 - A) \cdot e^{-k \cdot D}$ ; donde  $G$ , es el rendimiento radioquímico a la dosis  $D$  y  $G_0$  representa el rendimiento radioquímico para una concentración inicial de TCs dada. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla VI.5.

Considerando la relación observada en la Figura VI.2 entre la variación de la  $[TC]/[TC]_0$  y la dosis absorbida se puede concluir que los datos experimentales se ajustan al siguiente modelo:  $[TCs] = [TCs]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot D}$ . Donde  $[TCs]$  es la concentración residual de tetraciclinas para la dosis  $D$ ;  $D$  es la dosis absorbida (Gy);  $[TCs]_0$  es la concentración inicial de TCs (mg/L); y  $k_1$  es la constante de dosis ( $Gy^{-1}$ ). En la Tabla VI.5 se muestran las constantes de dosis obtenidas en todas las experiencias realizadas. Basadas en esta constatación de dosis, mediante las ecuaciones VI.9 y VI.10, se han determinado la dosis requeridas para eliminar un 50% y un 90% de la concentración inicial de las TCs presentes en el medio.

## 3.2. Influencia de las variables operacionales

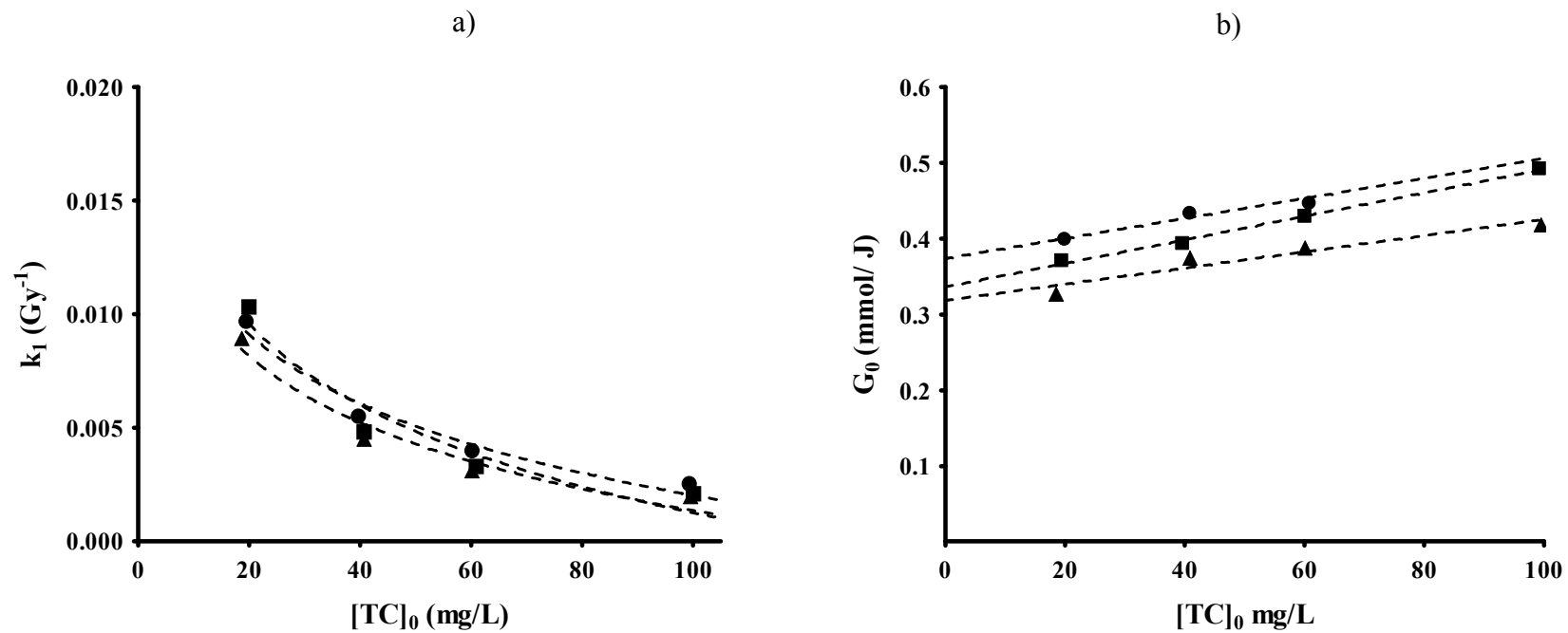
### 3.2.1. Efecto de la concentración inicial de TC

Se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de tetraciclina irradiando disoluciones de TC con concentraciones iniciales de: 20, 40, 60 y 100 mg/L (Tabla VI.5, Exp. N° 1-12) a una tasa de dosis de 1.06, 1.66 y 3.83 Gy/min. Como se puede observar, para una tasa de dosis de 1.66 Gy/min, el rendimiento radioquímico inicial,

$G_0$ , aumenta al hacerlo la concentración inicial de TC, obteniéndose valores de  $G_0$  de  $37 \times 10^{-2}$ ,  $39 \times 10^{-2}$ ,  $43 \times 10^{-2}$  y  $49 \times 10^{-2}$   $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$  para concentraciones de 20, 40, 60 y 100 mg/L, respectivamente.

En la Figura VI.4 se muestra la variación de las constantes de dosis con la concentración inicial de TC (a), así como la influencia de esta concentración sobre el rendimiento radioquímico inicial (b). La constante de dosis,  $k_1$ , disminuye notablemente al aumentar la concentración inicial de TC, pasando de  $9.7 \times 10^{-3}$   $\text{Gy}^{-1}$  para una concentración de 20 mg/L a  $2.5 \times 10^{-3}$   $\text{Gy}^{-1}$  cuando la concentración es de 100 mg/L, reduciéndose, por lo tanto en un 74.2%. Este comportamiento se debe a que al aumentar la concentración inicial de soluto aumenta la concentración de los subproductos formados, compitiendo éstos con las especies radicalarias formadas en la radiólisis, y por lo tanto, disminuye el número de ellas disponibles para reaccionar con el producto a degradar.

Los datos de la Figura VI.4a se ajustan a una exponencial decreciente,  $k_1 = k_{1_0} \cdot e^{-k \cdot [TC_0]}$ ; donde  $k_{1_0} = 0.014 \pm 0.03$   $\text{Gy}^{-1}$  y  $k = 9.8 \pm 0.2$  mM. Esta ecuación permite establecer la dependencia de la constante de dosis con la concentración inicial. Como se pone de manifiesto en la Figura VI.4a al llevar a cabo las radiólisis en el rango de concentración 10-100 mg/L, la concentración de radicales formados es insuficiente para que a medida que se degrada la tetraciclina se degraden a la vez los subproductos de degradación, estableciéndose, por lo tanto, reacciones de competición, (reacciones VI.12 y VI.13), lo que explica la dependencia observada entre la constante de dosis y la concentración inicial de TC. Si la tasa de dosis empleada fuera muy superior, esta dependencia no se observaría, ya que la concentración de radicales formados en el proceso radiolítico sería lo suficientemente elevada como para que no se dieran reacciones de competición, observada a bajas tasa de dosis.



**Figura VI.4.** a) Influencia de la concentración inicial de TC en la variación de la constante de dosis  $k_1$ . b) Variación del rendimiento radioquímico inicial,  $G_0$ , con la concentración inicial de TC. T=298 K. Tasa de dosis (●), 3.83 Gy/min; (■), 1.66 Gy/min; (▲), 1.06 Gy/min. pH = 4.5.

### 3.2.2. Influencia de la tasa de dosis

El efecto de la tasa de dosis sobre la degradación de la tetraciclina se estudió realizando cinéticas de degradación en las mismas condiciones experimentales pero a diferente tasa de dosis (Exp. N°. 1-12, Tabla VI.5). Las tasas de dosis empleadas fueron 1.06, 1.66 y 3.83 Gy/min. Los resultados experimentales muestran que para una concentración inicial de TC de 20 mg/L la constante de dosis aumenta al hacerlo la tasa de dosis, pasando de  $8.9 \times 10^{-3} \text{ Gy}^{-1}$  para una tasa de dosis de 1.06 Gy/min, a  $10.4 \times 10^{-3}$  cuando la tasa de dosis es de 3.83 Gy/min. Además, el valor de  $G_0$  también se incrementa al aumentar la tasa de dosis. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Joseph y col. [25], quienes establecen que un incremento en la tasa de dosis origina un incremento de las especies radicalarias formadas durante el proceso radiolítico [25], y por lo tanto, una mayor concentración de especies radicalarias dando lugar a un incremento de la constante de dosis y del rendimiento radioquímico inicial. También, la  $D_{0.90}$  disminuye al incrementar la tasa de dosis, y así, elevadas tasas de dosis reducirían de forma considerable el tiempo necesario para tratar las aguas contaminadas.

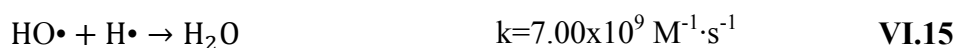
Por último, en la Figura VI.4b se muestra la variación de  $G_0$  con la concentración inicial de TC para las tres tasas de dosis consideradas como se comentó anteriormente. Observando que el valor de  $G_0$  es directamente proporcional a la concentración inicial de TC, En este trabajo, al objeto de facilitar el estudio y la influencia de las distintas variables operacionales, se seleccionó como tasa de dosis de trabajo la de  $1.66 \text{ Gy min}^{-1}$  y como concentración de trabajo 20 mg/L de TCs.

### 3.2.3. Influencia del pH

Se ha estudiado la influencia del pH de la disolución en la degradación de las tres tetraciclinas, TC, OTC y CTC, durante la irradiación gamma, ya que el rendimiento radioquímico de las especies generadas en la radiólisis es función del pH del medio [6,25]. Por ello, se han irradiado las tres TCs en medio ácido y básico, irradiando

disoluciones acuosas con 20 mg/L de TC a pH 2, 4, 6, 8 y 10, Tabla VI.5, Exp. N° 13-27.

Las disoluciones de los distintos pHs se prepararon utilizando una disolución tampón de fosfato 50 mM. Las constantes de dosis calculadas para los distintos valores de pH iniciales muestran que a pH=2 se obtienen los valores más bajos. Para explicar estos resultados hay que considerar las constantes de velocidad de degradación de las TCs propuestas por Jeong y col. [26] quienes determinaron unas constantes de velocidad de degradación para la tetraciclina, la clorotetraciclina y la oxitetraciclina con el radical HO• de  $6.3 \times 10^9$ ,  $5.2 \times 10^9$  y  $7.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , y con el  $e_{\text{aq}}^-$  de  $2.2 \times 10^{10}$ ,  $1.3 \times 10^{10}$  y  $2.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. A pH = 2 se favorece la reacción VI.14 [25] lo que da lugar a que el valor G del  $e_{\text{aq}}^-$  tienda a cero, incrementándose el rendimiento radioquímico de H•, lo que avala la hipótesis de que los radicales H• no están involucrados en la degradación de las TCs, ya que de ser así se incrementaría la constante de dosis a dicho pH. Además, un incremento en la concentración de H• favorece la reacción de recombinación radicalaria VI.15, disminuyendo la concentración de radicales HO• presentes en el medio, lo que justifica el descenso observado en el valor de  $k_1$  para las tres tetraciclinas.



Por otro lado, en el rango de pH 4-8 se alcanzan las constantes de degradación más elevadas, ya que en ese rango de pH se favorece la reacción VI.16 [11], lo que incrementa la concentración de  $e_{\text{aq}}^-$ , y, por lo tanto, se favorece la degradación de las TCs.



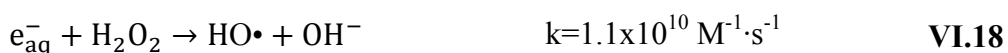
Finalmente, a partir de pH=9 tiene especial relevancia el equilibrio mostrado en la ecuación VI.17, donde los radicales HO• se transforman en la especie O•-, que es menos

reactiva que el radical hidroxilo lo que justificaría el leve descenso observado en la constante de dosis para pH=10 [11].



### 3.2.4. Influencia de la presencia de peróxido de hidrogeno

Se ha estudiado el efecto de la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la velocidad de degradación de las tres TCs para una concentración inicial de 20 mg/L, pH=2, 1.66 Gy/min y concentraciones crecientes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1-100  $\mu\text{mol}$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI.5, Exp. N° 28-45. La adición de pequeñas cantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1-10  $\mu\text{mol}$ , incrementa ligeramente la velocidad de degradación en el caso de la TC y la OTC, con respecto a los valores que se obtenían para pH=2 (Tabla VI.5, Exp. N° 13 y 23), mientras que para la CTC se obtiene la misma constante de dosis, para la concentración de 1  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para explicar este comportamiento, se debe considerar que al pH de irradiación se da la reacción VI.14, con lo que el que valor de G de  $e_{\text{aq}}^-$  tiende a cero. Además, se dan las reacciones VI.18 y VI.19 que contribuyen a la formación de radicales hidroxilo, lo que explicaría el leve incremento observado en la constante de dosis.



Cuando se adiciona el peróxido de hidrógeno en cantidades superiores a 50  $\mu\text{mol}$ , se observa, en primer lugar, que la concentración inicial de TC, CTC y OTC se reduce en un 51.29%, 53.52% y 61.04%, respectivamente, ya que el peróxido de hidrógeno degrada, por sí sólo, las TCs. Por otro lado, como se ha comentado en el apartado del efecto de la concentración inicial de TCs, esas bajas concentraciones de partida, dan lugar a un incremento en la constante de velocidad de degradación. Los resultados experimentales muestran que las constantes de dosis disminuyen, ya que el exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  actúa como atrapador de radicales  $\text{HO}\cdot$  mediante las reacciones VI.20 y VI.21,

formándose la especie radicalaria  $\text{HO}_2^\bullet$ , que es menos reactiva que el radical  $\text{HO}^\bullet$ , favoreciéndose la reacción de recombinación VI.21.



### 3.2.5. Efecto de la presencia de los aniones $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ o $\text{CO}_3^{2-}$

Las aguas reales son matrices complejas en las que se encuentran presentes aniones tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc. Todos ellos pueden interferir en la degradación radiolítica de las TCs, ya que pueden reaccionar con las especies radicalarias formadas en la radiólisis, Tabla VI.6, de aquí la necesidad de estudiar como interferirán en la degradación de las tetraciclinas. Por ello, se seleccionó como tetraciclina de referencia la TC y se estudió la influencia de los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ . Se irradiaron disoluciones con 20 mg/L de tetraciclina, a las que se les adicionaron concentraciones crecientes de los aniones considerados, en el rango 10-1000 mg/L. Las condiciones experimentales de cada uno de estos experimentos se muestran en la Tabla VI.5 Exp. N° 46-65.

**Tabla VI.6.** Reacciones de los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  con las especies radiolíticas  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$  y  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ .

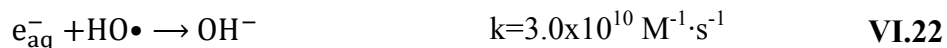
N°	Reacción química	Constante de velocidad ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Ref.	N°	Reacción química	Constante de velocidad ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Ref.
1	$\text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{ClOH}^\bullet$	$4.3 \times 10^9$	[27]	14	$\text{NO}_3^{2-} + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}^-$	$4.5 \times 10^{10}$	[28]
2	$\text{ClOH}^\bullet \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet$	$6.1 \times 10^9$	[27]	15	$\text{H}^\bullet + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	$4.4 \times 10^6$	[29]
3	$\text{ClOH}^\bullet + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HO}^-$	$1.0 \times 10^{10}$	[27]	16	$\text{NO}_2^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{HNO}_2$	$1.0 \times 10^{10}$	[30]
4	$\text{ClOH}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \times 10^{10}$	[27]	17	$\text{HO}^\bullet + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HONO}_3$	$1.0 \times 10^{10}$	[31]
5	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{Cl} + \text{H}^\bullet$	$1.0 \times 10^{10}$	[27]	18	$\text{H}^\bullet + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HNO}_3$	$1.0 \times 10^{10}$	[31]
6	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$	$2.1 \times 10^{10}$	[27]	19	$\text{HO}^\bullet + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	$6.0 \times 10^9$	[30]

**Tabla VI.6.** Reacciones de los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  con las especies radiolíticas  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$  y  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ . (Continuación).

N°	Reacción química	Constante de velocidad ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Ref.	N°	Reacción química	Constante de velocidad ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Ref.
7	$\text{Cl}_2^{\cdot+} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	$1.0 \times 10^{10}$	[27]	20	$\text{H}\cdot + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{HO}\cdot$	$7.1 \times 10^8$	[29]
8	$\text{Cl}_2^{\cdot+} + \text{H}\cdot \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$8.0 \times 10^9$	[27]	21	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^{\cdot-}$	$3.5 \times 10^9$	[32]
9	$\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HNO}_3$	$(4.4-6.0) \times 10^8$	[33]	22	$\text{HO}\cdot + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{HO}^-$	$3.9 \times 10^8$	[11]
10	$\text{HO}\cdot + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^{\cdot}$	$(0.88-1.2) \times 10^8$	[34]	23	$\text{HO}\cdot + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$8.5 \times 10^6$	[11]
11	$\text{H}\cdot + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}_3^{\cdot}$	$\leq 1.0 \times 10^7$	[31]	24	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-}$	$3.9 \times 10^5$	[35]
12	$\text{NO}_3^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HO}\cdot$	$3.0 \times 10^2$	[34]	25	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^{\cdot-}$	$6.0 \times 10^5$	[11]
13	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^{\cdot-}$	$9.7 \times 10^9$	[11]	26	$\text{H}\cdot + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2$	$4.0 \times 10^4$	[11]

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de pequeñas cantidades de ión  $\text{Cl}^-$ , 10-20 mg/L, mejora significativamente el proceso radiolítico, ya que la constante de dosis alcanza un valor máximo de  $1.9 \times 10^{-2} \text{ Gy}^{-1}$  (Exp. N° 46). El ion cloruro actúa como atrapador de radicales  $\text{HO}\cdot$ , tal y como se muestra en la reacción VI.1 (Tabla VI.6) pero, a su vez, el radical formado  $\text{ClOH}^-$  puede nuevamente formar el radical  $\text{HO}\cdot$  mediante la reacción VI.2, o bien reaccionar éste con el  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  o con el ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  (reacciones 3 y 4), formando el radical  $\text{Cl}^{\cdot}$  involucrado en las reacciones 4-8, que contribuyen a la retirada del medio de las especies  $\text{H}\cdot$  y  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ . Se debe considerar que la reacción VI.1 es la precursora de las reacciones 2-8, y, por ello, considerando que el  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  reacciona con la tetraciclina con una constante de degradación de  $2.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [26], bajas concentraciones de ión cloruro no serían suficientes para que se dieran las reacciones 2-8. Además, la reacción VI.1 retira del medio radicales  $\text{HO}\cdot$ , lo que dificulta la reacción VI.22, incrementando la concentración de electrones acuosos en el medio, favoreciendo el proceso radiolítico. Finalmente, concentraciones superiores a 20 mg/L favorecen las reacciones 2-8 de la Tabla VI.6, lo que origina un descenso acusado de la constante de degradación de la TC, ya que se retiran del medio  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  y radicales  $\text{HO}\cdot$ . Estos resultados están en consonancia con los obtenidos Jeong y col. [26] y, por lo tanto, la degradación de TC transcurre por la vía oxidativa, interviniendo el radical  $\text{HO}\cdot$ , y por la vía reductiva mediante el  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ .





El ión  $\text{NO}_2^-$  reacciona con los  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$  y  $e_{\text{aq}}^-$  con una constante de velocidad de  $3.5 \times 10^9$ ,  $1.0 \times 10^{10}$  y  $7.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente [29,32]. Los resultados experimentales muestran que bajas concentraciones de este anión ocasionan un descenso significativo en la constante de dosis (Tabla VI.5, Exp. N° 51-55), tal es así, que con una concentración de tan sólo 10 mg/L ésta se reduce en un 58.8 %, pasando a ser de  $(7.64 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ Gy}^{-1}$ .

Además, considerando que a  $\text{pH}=4.5$  los radicales  $\text{H}\cdot$  reaccionan con  $\text{HO}^-$  generando  $e_{\text{aq}}^-$  mediante la reacción VI.16, las únicas especies involucradas en la degradación de la tetraciclina serían los  $e_{\text{aq}}^-$  y los radicales  $\text{HO}\cdot$ , los cuales reaccionan con el ión nitrito con constantes de velocidad elevadas (Reacciones 19 y 21 Tabla VI.6), lo que justifica el descenso tan acusado observado en la constante de degradación de la TC.

En los experimentos N° 56-60 de la Tabla VI.5 se ha estudiado la influencia de la adición de iones nitratos. Los aniones nitratos reaccionan con las especies generadas en la radiólisis del agua mediante las reacciones 9-18 mostradas en la Tabla VI.6, presentando una constante de velocidad de  $9.7 \times 10^9$  y  $4.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para su reacción con los electrones acuosos y los radicales  $\text{H}\cdot$ , respectivamente. En este caso, la constante de velocidad de degradación de la TC se reduce notablemente a partir de los 20 mg/L de anión nitrato, pero el descenso de la misma no es tan acusado como en el caso del anión nitrito. Todo ello confirma que son los electrones acuosos y los radicales hidroxilos los responsables de la degradación de la TC.

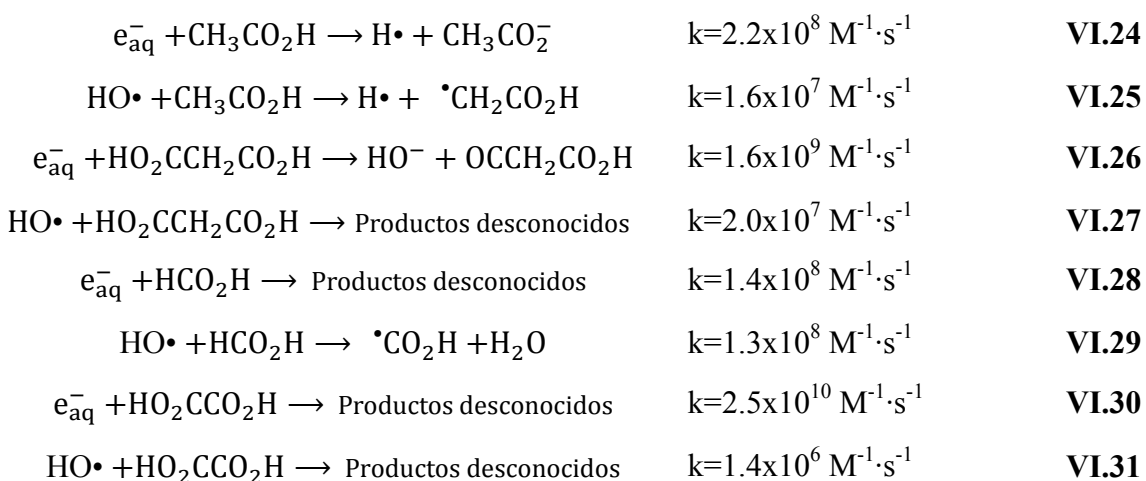
Finalmente, se ha estudiado la influencia de la presencia del anión carbonato en la degradación de la tetraciclina, Tabla VI.5, Exp. N° 61-65. Los resultados muestran que la constante de velocidad de degradación se incrementa notablemente en el rango de 10-100 mg/L de  $\text{CO}_3^{2-}$  pasando de  $1.5 \times 10^{-2}$  a  $3.7 \times 10^{-2} \text{ Gy}^{-1}$ , valores que son superiores a los obtenidos para la degradación de TC a los mismos pHs ( $\text{pH}=8.0$  y  $\text{pH}=10.0$ ). Para explicar este comportamiento se debe considerar que al adicionar carbonato sódico al medio se establece el equilibrio mostrado en la reacción VI.23.



Tanto el anión  $\text{CO}_3^{2-}$  como el  $\text{HCO}_3^-$  reaccionan con los radicales hidroxilos con una constante de velocidad de  $3.9 \times 10^8$  y  $8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente (Reacciones 22 y 23, Tabla VI.6), actuando como atrapadores de radicales hidroxilos. También pueden reaccionar con el  $e_{\text{aq}}^-$  pero con una constante de velocidad menor, reacciones 24 y 25 de la Tabla VI.6. Considerando el equilibrio mostrado en la Ecuación VI.23, para una concentración de 10 mg/L el anión  $\text{CO}_3^{2-}$  se encuentra en el medio como  $\text{HCO}_3^-$  [36], las constantes de velocidad de reacción de este anión con los radicales  $\text{HO}\cdot$  y  $e_{\text{aq}}^-$  son de  $8.5 \times 10^6$  y  $6.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente, lo que justifica que la constante de velocidad de degradación de TC sea análoga a la obtenida en ausencia de este anión (Exp. N° 16). Por otro lado, a medida que aumenta la concentración del anión  $\text{CO}_3^{2-}$  se incrementa el pH del medio, por lo que se favorece la reacción VI. 22 de la Tabla VI.6, aumentando la concentración del radical  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . El radical carbonato formado se caracteriza por tener una mayor vida media que el radical hidroxilo [37] y una mayor constante de difusión en el medio de reacción [38]. Además, el radical carbonato puede actuar sobre los anillos aromáticos mediante la transferencia de un electrón [26,36]. Jeong J. y col. [26] establecen que el mecanismo de degradación de la TC por adición del electrón al anillo aromático se ve favorecido frente a la adición del radical hidroxilo al anillo. Por lo tanto, el incremento observado en la constante de dosis, para el rango de concentraciones 10-100 mg/L de  $\text{CO}_3^{2-}$ , se debe a la presencia del radical carbonato, ya que éste actuaría de manera similar al electrón acuoso, transfiriendo un electrón al anillo aromático, lo que favorece la degradación de TC. Por el contrario, el exceso de iones carbonatos, 1000 mg/L, favorece la reacción VI. 24 de la Tabla VI.6, retirando del medio electrones acuosos, lo que disminuye la velocidad de degradación de la tetraciclina. Estos resultados indican que la vía reductiva se ve favorecida frente a la oxidativa.

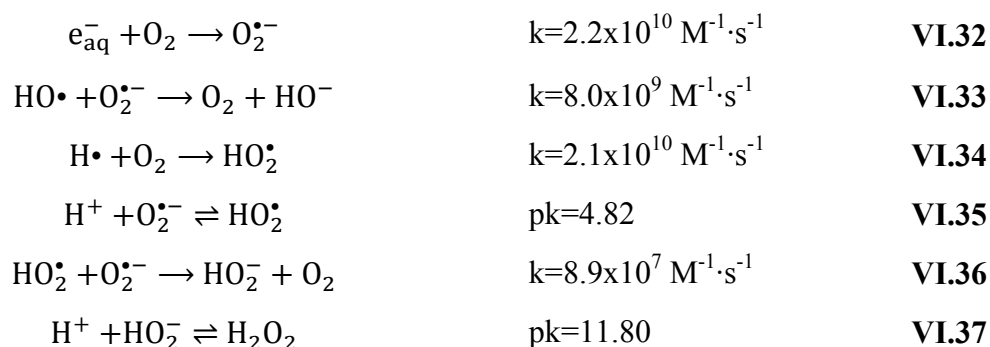
### 3.2.6. Efecto de la presencia de materia orgánica

Para estudiar la influencia de la presencia de materia orgánica en la degradación de las TCs se ha utilizado como sustancia de referencia el ácido húmico (HA). Para ello, se adicionaron concentraciones crecientes de HA, en el rango de 1-100 mg/L, a disoluciones de TC con 20 mg/L (Exp. N° 66-70). Los resultados experimentales muestran que bajas concentraciones de HA incrementan notablemente la constante de dosis, para 1 mg/L es de  $k_1 = 3.2 \times 10^{-2} \text{ Gy}^{-1}$ , pero a medida que aumenta la concentración de HA presente en el medio disminuye el valor de  $k_1$ , siendo para 50 mg/L inferior al obtenido para la degradación de TC en la mismas condiciones pero en ausencia de HA. Para explicar estos resultados se debe considerar que el HA actúa retirando del medio radicales  $\text{HO}\cdot$  y  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$  [39], impidiendo que estas especies reaccionen con los  $e_{\text{aq}}^-$  mediante las reacciones 4, 6, 9, 10 y 11 de la Tabla VI.4, por lo que se facilita la reacción del electrón acuoso con la TC. Por el contrario, el incremento de HA favorece la formación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, tales como el ácido acético, malónico, fórmico y oxálico, resultantes de la degradación del HA presente en el medio [40]. Estos compuestos competirán por el  $e_{\text{aq}}^-$  y los radicales  $\text{HO}\cdot$  mediante las reacciones VI.24-31 [11], lo que conlleva un descenso en la constante de dosis, de aquí que para 100 mg/L de HA se obtenga una constante de dosis de  $(7.7 \pm 0.9) \times 10^{-3} \text{ Gy}^{-1}$ .



### 3.2.7. Influencia de la presencia de oxígeno

Se ha evaluado el efecto de la presencia de aire en la degradación de TC, burbujeando durante 30 min aire en una disolución de 20 mg/L de TC, saturando el medio en O<sub>2</sub> (Exp. N° 71, VI.5 ). En presencia de O<sub>2</sub>, las especies HO•, H• y e<sub>aq</sub><sup>-</sup> reaccionan con éste mediante las reacciones VI.32-37, estableciéndose los equilibrios mostrados en las reacciones VI.35 y VI.37 [25].



Bajo estas condiciones se incrementa la concentración en el medio de las especies HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, disminuyendo en el mismo grado la concentración de especies HO• y e<sub>aq</sub><sup>-</sup>. El valor de la constante de dosis para TC ( $k_1=0.9 \times 10^{-1} \text{ Gy}^{-1}$ ) es similar al obtenido para las disoluciones no saturadas en oxígeno (Exp. N° 5, Tabla VI.5), lo que indica que las especies generadas en el medio saturado con oxígeno, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, estarían involucradas en la degradación de TC, resultado análogo al obtenido por otros investigadores [39,41,42].

### 3.2.8. Influencia de la matriz de agua en la radiólisis de las TCs

La mayoría de las publicaciones que abordan el tratamiento de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas mediante el uso de las radiaciones ionizantes se centran en el tratamiento de éstos disueltos en agua Mili-Q. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de determinados aniones, así como la materia orgánica disuelta, influye de manera decisiva en el proceso de degradación radiolítica. Por ello, en este trabajo se ha estudiado la influencia de la matriz del agua en la radiólisis de las tres TCs,

empleando como concentración de referencia 20 mg/L en las tres aguas reales consideradas: i) agua superficial (Sup) ; ii) agua subterránea (Sub) ; y iii) agua residual (Res) . En la Tabla II.3 del capítulo II, se muestran las características más relevantes de las aguas empleadas en este estudio (pH,  $[\text{HCO}_3^-]$  y TOC). Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla VI.5, Exp. N° 72-80. Las constantes de dosis de las tres TCs son sensiblemente inferiores a las obtenidas en agua miliQ, exceptuando el caso de la TC en agua superficial, para la que se obtiene una constante de velocidad ligeramente superior. Para explicar este comportamiento se debe considerar que las especies generadas en la radiólisis reaccionan tanto con las TCs como con los otros solutos presentes en el medio. Por ello, al objeto de evaluar este efecto se calcularon las velocidades de inhibición de las distintas especies reactivas en función del pH, contenido de materia orgánica disuelta, bicarbonatos y nitratos por medio de las Ecuaciones VI.38-40.

$$r_{\text{HO}\cdot} = k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + k_{\text{TOC}} \cdot [\text{TOC}] + k_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] \quad \text{VI.38}$$

Donde  $r_{\text{HO}\cdot}$  es la velocidad de inhibición de los radicales  $\text{HO}\cdot$  en  $\text{s}^{-1}$ ,  $k_{\text{H}^+} = 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [11],  $k_{\text{TOC}} = 2.2 \times 10^8 \text{ M}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [43] y  $k_{\text{HCO}_3^-} = 8.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  son las constantes de reacción del radical hidroxilo con las especies consideradas [11].  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{TOC}]$  y  $[\text{HCO}_3^-]$  son las concentraciones iniciales de las especies presentes en el agua.

$$r_{\text{H}\cdot} = k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + k_{\text{TOC}} \cdot [\text{TOC}] + k_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] + k_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-] \quad \text{VI.39}$$

Donde  $r_{\text{H}\cdot}$  es la velocidad de inhibición de los radicales  $\text{H}\cdot$  en  $\text{s}^{-1}$ .  $k_{\text{H}^+} = 7.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{\text{TOC}} = 1.7 \cdot 10^7 \text{ M}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [2],  $k_{\text{HCO}_3^-} = 4.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $k_{\text{NO}_3^-} = 4.4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  son las constantes de velocidad de reacción del radical hidrogeno con las especies consideradas [11].  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{TOC}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  y  $[\text{NO}_3^-]$  son las concentraciones iniciales de las especies presentes en el agua.

$$r_{e_{\text{aq}}^-} = k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + k_{\text{TOC}} \cdot [\text{TOC}] + k_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] + k_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-] \quad \text{VI.40}$$

Donde  $r_{e_{aq}^-}$  es la velocidad de inhibición del electrón  $e_{aq}^-$  en  $s^{-1}$ .  $k_{H^+}=2.3 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$ ,  $k_{TOC}=1.0 \cdot 10^7 M_c^{-1} \cdot s^{-1}$  [2],  $k_{HCO_3^-}=6.0 \cdot 10^5 M^{-1} s^{-1}$  y  $k_{NO_3^-}=9.7 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$  son las constantes de velocidad de reacción del electrón acuoso con las especies consideradas [11]. Finalmente, la suma de las tres de velocidades de inhibición anteriores permite determinar la capacidad inhibidora,  $r_{Total}$ , de cada una de las aguas consideradas (Ecuación VI.41).

$$r_{Total} = r_{e_{aq}^-} + r_{H^{\bullet}} + r_{HO^{\bullet}} \quad \text{VI.41}$$

En la Tabla VI.7 se muestran los resultados obtenidos de la capacidad inhibidora de las aguas consideradas. La velocidad de inhibición determinada, tanto para los electrones acuosos como para el radical hidroxilo, es muy superior para las aguas naturales que para el agua ultrapura, de aquí el descenso tan acusado de la constante de velocidad de degradación de las TCs en aguas naturales. Además, tanto el  $r_{HO^{\bullet}}$  como el  $r_{e_{aq}^-}$  determinado para el agua superficial,  $3.31 \times 10^5 s^{-1}$  y  $1.85 \times 10^6 s^{-1}$ , respectivamente, son inferiores a los determinados para el agua subterránea y residual, lo que justifica que para el agua superficial se haya determinado la constante de degradación más elevada  $1.2 Gy^{-1}$ . Por último, se debe considerar que la materia orgánica disuelta, TOC, aumenta en el sentido  $TOC_{Sup} < TOC_{Sub} < TOC_{Res}$ , y, como se observó en el apartado 3.2.6, un incremento significativo de la TOC implica un descenso de  $k_1$ , y por ello, las constantes de degradación más elevadas se han obtenido para aguas superficiales mientras que las más baja se dan para aguas residuales.

**Tabla VI.7.** Capacidad inhibidora de las matrices acuosas consideradas.

Agua	$r_{HO^{\bullet}}$ ( $s^{-1}$ )	$r_{H^{\bullet}}$ ( $s^{-1}$ )	$r_{e_{aq}^-}$ ( $s^{-1}$ )	$r_{Total}$ ( $s^{-1}$ )
<b>Agua ultrapura</b>	$1.11 \times 10^3$	$1.24 \times 10^3$	$3.65 \times 10^3$	$5.99 \times 10^3$
<b>Agua superficial</b>	$3.31 \times 10^5$	$8.26 \times 10^5$	$1.85 \times 10^6$	$3.00 \times 10^6$
<b>Agua subterránea</b>	$6.27 \times 10^5$	$4.59 \times 10^4$	$6.95 \times 10^6$	$7.62 \times 10^6$
<b>Agua residual</b>	$1.71 \times 10^6$	$1.27 \times 10^5$	$7.67 \times 10^5$	$2.61 \times 10^6$

### 3.3. Carbono orgánico total y toxicidad del medio

#### 3.3.1. Carbono orgánico total del medio

El empleo de PAOs en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos conlleva cambios estructurales del compuesto de partida, e incluso, dependiendo de la estabilidad de los subproductos formados, se puede alcanzar la mineralización a CO<sub>2</sub>. En el caso de los antibióticos, la mineralización total es muy difícil, ya que el sistema de anillos aromáticos que poseen en su estructura tiende a estabilizar los subproductos formados durante el proceso [44].

La idoneidad de la radiólisis en el tratamiento de las TCs no depende sólo de la eficiencia de degradación, sino también de la capacidad que posee el sistema para mineralizar tanto los productos de partida como los metabolitos formados, así como de la toxicidad del sistema una vez finalizado el tratamiento. Por ello, se ha estudiado la variación del TOC en función de la tasa de dosis y de la naturaleza del agua a tratar.

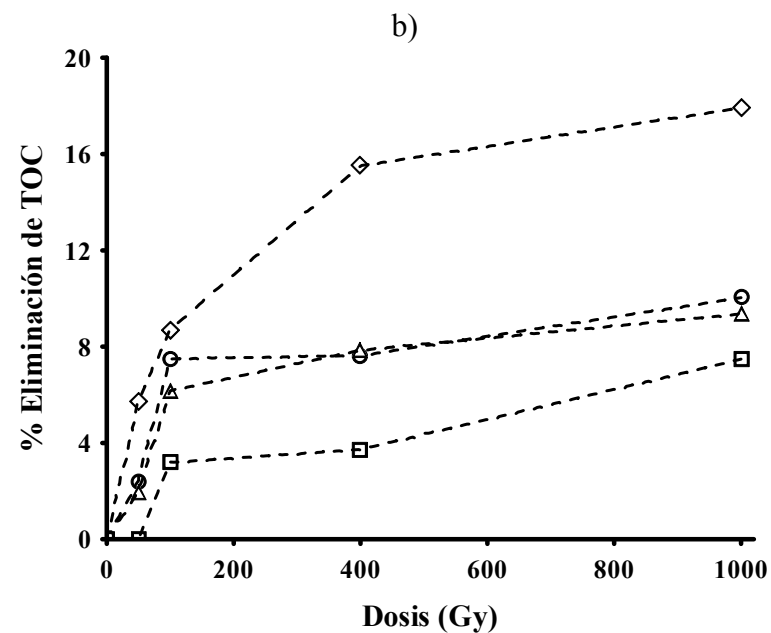
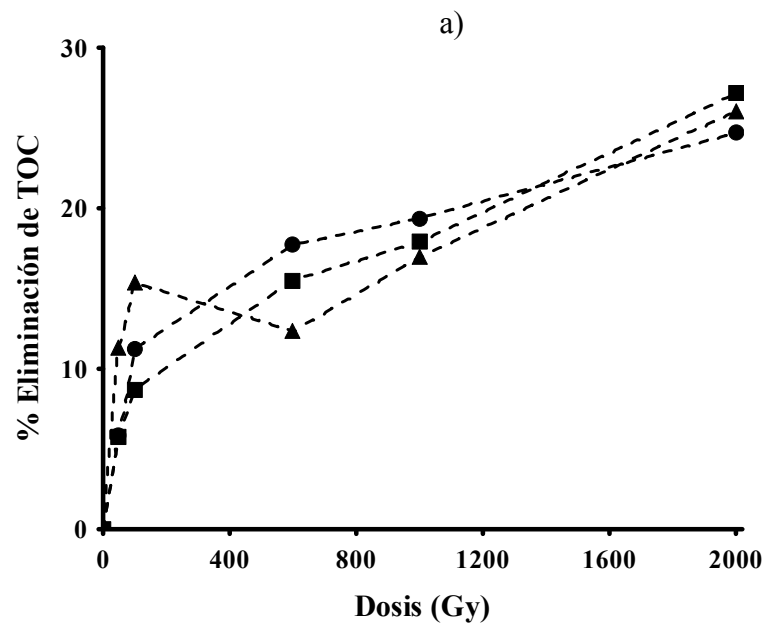
En la Figura VI.5 se muestra la variación del porcentaje de TOC eliminado para las tasas de dosis 3.83 Gy/min, 1.66 Gy/min y 1.06 Gy/min, Figura VI.5 a), así como la influencia del tipo de agua en el porcentaje de TC mineralizado, Figura VI.5 b). Los resultados indican que no existen diferencias significativas en el porcentaje mineralizado para las tasas de dosis consideradas en el rango de 0-2000 Gy, obteniéndose un porcentaje de mineralización del 24.70%, 27.15% y 26.06%, para las tasas de dosis de 3.83 Gy/min, 1.66 Gy/min y 1.06 Gy/min y a una dosis absorbida de 2000 Gy. También se irradió una disolución con 20 mg/L de TC hasta una dosis de 4.6 kGy, alcanzando un porcentaje de mineralización del 51.36%, lo que demuestra que mediante el uso de fuentes con una mayor tasa de dosis sería posible alcanzar la mineralización total de las TCs. Finalmente, se evaluó la influencia de la naturaleza de la matriz del agua en el porcentaje mineralizado de TC, observándose que al aumentar la complejidad de ésta disminuye el porcentaje de eliminación de TOC, pasando del 17.92% en miliQ al 7.48% en Res, para una dosis de 1000 Gy. Además, en los cuatro

tipos de aguas estudiadas se observa que al aumentar la dosis absorbida aumenta el porcentaje de mineralización.

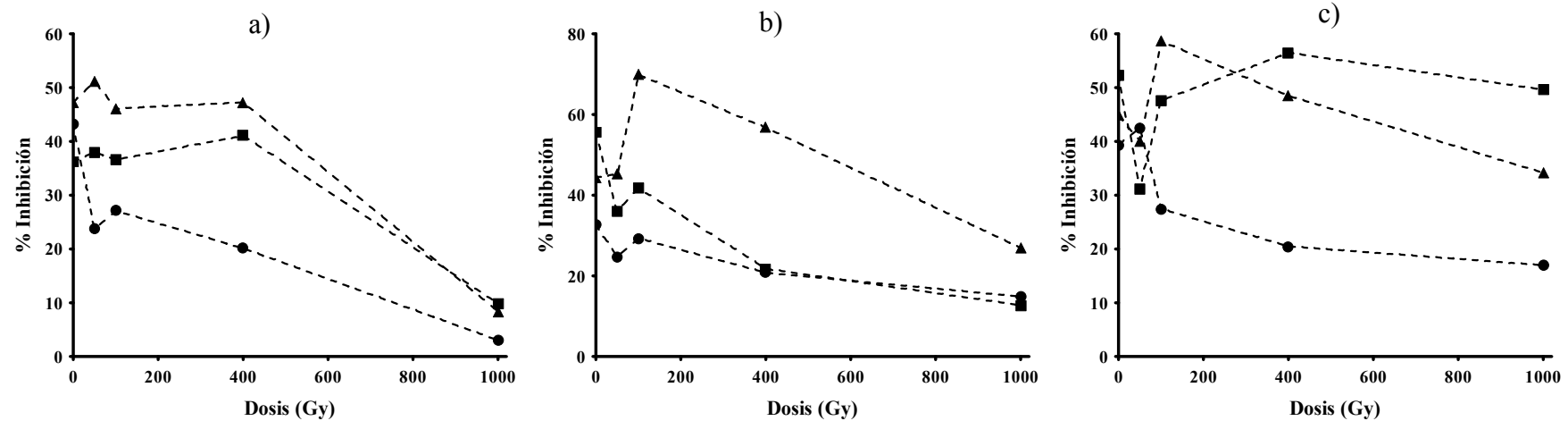
### 3.3.2. Toxicidad del medio

Se ha determinado la toxicidad del medio durante el tratamiento de radiólisis en aguas reales para las tres TCs (Figura VI.6), disolviendo 20 mg/L de TC, CTC y OTC en agua superficial, agua subterránea y agua residual. Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de inhibición inicial para 20 mg/L de TCs fue: i) En Sup, del 43.2%, 36.3% y 47.2% para TC, CTC y OTC; ii) En Sub, del 32.7%, 55.6% y 44.4% para TC, CTC y OTC; iii) En Res, del 39.3%, 52.3% y 44.8% para TC, CTC y OTC, respectivamente. En todos los casos, para una dosis de 1000 Gy, la toxicidad final es menor que la de partida, llegando a descender en un 92.6% para TC en aguas superficiales. El descenso de la toxicidad es menos acusado en agua residual, debido a la complejidad de la matriz. Como se puede observar, (Figura VI.6) , a bajas dosis la toxicidad aumenta, ya que se originan numerosos productos de degradación estables (anhidrotetraciclina, anhidroclorotetraciclina, terrinolide, etc) [44]. Estos subproductos se caracterizan por poseer una toxicidad superior a TC, CTC y OTC. Por lo tanto, su formación sería la causante de que a esas dosis, se incremente la toxicidad, y solamente, cuando estos subproductos comienzan a ser degradados disminuye la toxicidad del sistema durante el tratamiento. Por lo tanto, las radiaciones ionizantes, como proceso de oxidación reducción, permiten eliminar los subproductos formados en la degradación de TCs, disminuyendo la toxicidad al finalizar el tratamiento, mientras que, como se ha observado en los capítulos anteriores, con los PAOs más usuales, como UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fotocatalisis, etc., la toxicidad del sistema aumenta con el tratamiento [20,45,46].





**Figura VI.5.** a) Variación del porcentaje de TOC extraído en función de la dosis absorbida y de la tasa de dosis: (●), 3.83 Gy/min; (■), 1.66 Gy/min; (▲), 1.06 Gy/min; b) Variación del porcentaje de TOC extraído en función del tipo de agua para una tasa de dosis de 1.66 Gy/min: (◇), Agua Ultrapura; (○), Agua Superficial; (Δ), Agua Subterránea; (□), Agua Residual.  $T = 298 \text{ K}$ .  $[TC]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4.5$ .



**Figura VI.6.** Variación de la toxicidad del medio en función de la TC y del tipo de matriz: a) SUP, b) SUB; c) RES. T = 298 K. pH = 4.5.

Tasa de dosis 1.66 Gy/min. (●), [TC]<sub>0</sub> = 20 mg/L ; (□), [CTC]<sub>0</sub> = 20 mg/L; (▲), [OTC]<sub>0</sub> = 20 mg/L.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la radiación gamma como procedimiento de oxidación/reducción para el tratamiento de aguas que contienen TC, CTC y OTC en distintas condiciones experimentales: concentración inicial, pH de la disolución inicial adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, influencia de la presencia de los aniones Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y de materia orgánica, así como la variación del TOC y la toxicidad durante el tratamiento. Los resultados obtenidos muestran que la eficiencia del proceso aumenta al hacerlo la tasa de dosis y disminuye al aumentar la concentración inicial de TCs.

El proceso de degradación depende del pH; así, se ha observado que la constante de dosis es menor en medio ácido, pH=2, aumentando levemente en el rango de pH 4-8, para disminuir a pH=10. Además, los resultados muestran que la adición de pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1-5 μMol, incrementa la constante de degradación. Sin embargo, a altas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la constante de degradación disminuye debido a que, en esas condiciones, predominan las reacciones de recombinación de los radicales HO•.

Bajas concentraciones en el medio de Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HA incrementa notablemente la constante de degradación, mientras que en presencia de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> esta constante disminuye drásticamente, ya que el ion nitrito actúa como atrapador de radicales hidroxilo y de electrones acuosos. Estos resultados permiten afirmar que la degradación de las TCs transcurre tanto por vía oxidativa como reductiva, predominando ésta última sobre la primera, como demuestra el descenso tan acusado de la constante de dosis en presencia de atrapadores de electrones acuosos.

Las constantes de degradación de las TCs determinadas en aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas residuales son menores que las obtenidas en agua ultrapura. Esto es debido a la presencia de materia orgánica disuelta e iones nitrato en las aguas naturales que actúan como atrapadores de radicales.

Los valores de TOC determinados para el tratamiento de las tres tetraciclinas en agua ultrapura, superficial, subterránea y residual, indican que la mineralización no es total a

las dosis utilizadas. Finalmente, el estudio de la toxicidad muestra que ésta disminuye durante el proceso radiolítico, si bien, en menor extensión que en el caso del proceso de ozonización

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Doménech X, Jardim WF, Litter MI. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Bueno Aires 1998:22.
- [2] Basfar AA, Khan HM, Al-Shahrani AA, Cooper WJ. Radiation induced decomposition of methyl tert-butyl ether in water in presence of chloroform: Kinetic modelling. *Water Res.* 2005;39:2085-95.
- [3] Cooper WJ, Mezyk SP, Peller JR, Cole SK, Song W, Mincher BJ et al. Studies in radiation chemistry: Application to ozonation and other advanced oxidation processes. *Ozone: Science and Engineering* 2008;30:58-64.
- [4] Woods RJ, Pikaev AK. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing* 1994.
- [5] Plante IL, Filali-Mouhim A, Jay-Gerin J-. SimulRad: A Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* 2005;72:173-80.
- [6] Ershov BG, Gordeev AV. A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Radiat. Phys. Chem.* 2008;77:928-35.
- [7] Huerta Parajon M, Rajesh P, Mu T, Pimblott SM, LaVerne J. H atom yields in the radiolysis of water. *Radiat. Phys. Chem.* 2008;77:1203-7.
- [8] LaVerne JA. Radical and molecular yields in the radiolysis of water with carbon ions. *Radiat. Phys. Chem.* 1989;34:135-43.
- [9] Baldacchino G, Maeyama T, Yamashita S, Taguchi M, Kimura A, Katsumura Y et al. Determination of the time-dependent OH-yield by using a fluorescent probe. Application to heavy ion irradiation. *Chemical Physics Letters* 2009;468:275-9.
- [10] Baldacchino G. Pulse radiolysis in water with heavy-ion beams. A short review. *Radiat. Phys. Chem.* 2008;77:1218-23.

- [11] Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J.Phys.Chem.Ref.Data* 1988;17:513-886.
- [12] Jay-Gerin J-, Ferradini C. A new estimate of the OH radical yield at early times in the radiolysis of liquid water. *Chemical Physics Letters* 2000;317:388-91.
- [13] Karthikeyan KG, Meyer MT. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Science of the Total Environment* 2006;361:196-207.
- [14] Choi K-, Kim S-, Kim C-, Kim S-. Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD. *Chemosphere* 2007;66:977-84.
- [15] Gulkowska A, Leung HW, So MK, Taniyasu S, Yamashita N, Yeung LWY et al. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research* 2008;42:395-403.
- [16] Lin AY-, Yu T-, Lateef SK. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *J. Hazard. Mater.* 2009.
- [17] Yang S, Cha J, Carlson K. Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2005;1097:40-53.
- [18] Gartiser S, Urich E, Alexy R, Kümmerer K. Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests. *Chemosphere* 2007;67:604-13.
- [19] Kim HY, Yu SH, Lee MJ, Kim TH, Kim SD. Radiolysis of selected antibiotics and their toxic effects on various aquatic organisms. *Radiat. Phys. Chem.* 2009;78:267-72.
- [20] Jiao S, Zheng S, Yin D, Wang L, Chen L. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere* 2008;73:377-82.

- [21] Li K, Yediler A, Yang M, Schulte-Hostede S, Wong MH. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere* 2008;72:473-8.
- [22] Choi K-, Son H-, Kim S-. Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Science of the Total Environment* 2007;387:247-56.
- [23] Getoff N. Decomposition of biological resistant pollutants in water by irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 1990;35:432-9.
- [24] Basfar AA, Mohamed KA, Al-Abduly AJ, Al-Shahrani AA. Radiolytic degradation of atrazine aqueous solution containing humic substances. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2009;72:948-53.
- [25] Joseph JM, Choi BS, Yakabuskie P, Wren JC. A combined experimental and model analysis on the effect of pH and O<sub>2</sub>(aq) on  $\gamma$ -radiolytically produced H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Radiat. Phys. Chem.* 2008;77:1009-20.
- [26] Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* 2010;78:533-40.
- [27] Atinault E, De Waele V, Schmidhammer U, Fattahi M, Mostafavi M. Scavenging of e<sub>s</sub><sup>-</sup> and OH{radical dot} radicals in concentrated HCl and NaCl aqueous solutions. *Chemical Physics Letters* 2008;460:461-5.
- [28] Cook AR, Dimitrijevic N, Dreyfus BW, Meisel D, Curtiss LA, Camaioni DM. Reducing radicals in nitrate solutions. The NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> system revisited. *Journal of Physical Chemistry A* 2001;105:3658-66.
- [29] Mezyk SP, Bartels DM. Temperature dependence of hydrogen atom reaction with nitrate and nitrite species in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry A* 1997;101:6233-7.

- [30] Løgager T, Sehested K. Formation and decay of peroxyntiric acid: A pulse radiolysis study. *J. Phys. Chem.* 1993;97:10047-52.
- [31] Lyman SV, Poskrebyshev GA. Rate of ON-OO- bond homolysis and the Gibbs energy of formation of peroxyntirite. *Journal of Physical Chemistry A* 2003;107:7991-6.
- [32] Elliot AJ, McCracken DR, Buxton GV, Wood ND. Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1990;86:1539-47.
- [33] Redlich O, Duerst RW, Merbach A. Ionization of strong electrolytes. XI. The molecular states of nitric acid and perchloric acid. *J. Chem. Phys.* 1968;49:2986-94.
- [34] Poskrebyshev GA, Neta P, Huie RE. Equilibrium constant of the reaction  $\bullet\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3\bullet$  in aqueous solution. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 2001;106:4995-5004.
- [35] Nash K, Mulac W, Noon M, Fried S, Sullivan JC. Pulse radiolysis studies of U(VI) complexes in aqueous media. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1981;43:897-9.
- [36] Stenman D, Carlsson M, Jonsson M, Reitberger T. Reactivity of the carbonate radical anion towards carbohydrate and lignin model compounds. *J. Wood Chem. Technol.* 2003;23:47-69.
- [37] Wu G, Katsumura Y, Muroya Y, Lin M, Morioka T. Temperature dependence of carbonate radical in  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions: Is the radical a single anion? *Journal of Physical Chemistry A* 2002;106:2430-7.
- [38] Haygarth KS, Marin TW, Janik I, Kanjana K, Stanisky CM, Bartels DM. Carbonate radical formation in radiolysis of sodium carbonate and bicarbonate solutions up to 250 °C and the mechanism of its second order decay. *Journal of Physical Chemistry A* 2010;114:2142-50.



- [39] Campos SX, Vieira EM, Cordeiro PJM, Rodrigues-Fo E, Murgu M. Degradation of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) dimethylamine salt by gamma radiation from cobalt-60 in aqueous solution containing humic acid. *Radiat. Phys. Chem.* 2003;68:781-6.
- [40] Goldstone JV, Pullin MJ, Bertilsson S, Voelker BM. Reactions of hydroxyl radical with humic substances: Bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates. *Environmental Science and Technology* 2002;36:364-72.
- [41] Rauf MA, Ashraf SS. Radiation induced degradation of dyes-An overview. *J. Hazard. Mater.* 2009;166:6-16.
- [42] Wasiewicz M, Chmielewski AG, Getoff N. Radiation-induced degradation of aqueous 2,3-dihydroxynaphthalene. *Radiat. Phys. Chem.* 2006;75:201-9.
- [43] Westerhoff P, Mezyk SP, Cooper WJ, Minakata D. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. *Environmental Science and Technology* 2007;41:4640-6.
- [44] Halling-Sørensen B, Sengeløv G, Tjørnelund J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2002;42:263-71.
- [45] Khan MH, Bae H, Jung J-. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway. *J. Hazard. Mater.* 2010;181:659-65.
- [46] López-Peñalver JJ, Sánchez-Polo M, Gómez-Pacheco CV, Rivera-Utrilla J. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010;85:1325-33.

**ARTICULO Y PATENTE PUBLICADOS  
HASTA LA FECHA**





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



① Número de publicación: **2 331 171**

② Número de solicitud: 200901430

⑤ Int. Cl.:

**C01B 31/12** (2006.01)

**B01J 20/22** (2006.01)

**B01J 20/24** (2006.01)

**B01J 20/26** (2006.01)

**B01J 20/12** (2006.01)

**C02F 1/28** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **08.06.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2009**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**22.12.2009**

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Granada  
Hospital Real - Cuesta del Hospicio, s/n  
18071 Granada, ES**

⑧ Inventor/es: **Rivera Utrilla, José;  
Sánchez Polo, Manuel;  
Gómez Pacheco, Carla Valentina y  
López Peñalver, Jesús Joaquín**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Materiales de carbón preparados mediante activación química de lodos biológicos.**

⑦ Resumen:

Materiales de carbón preparados mediante activación química de lodos biológicos.

La presente invención se refiere a materiales preparados a partir de los lodos biológicos generados, por ejemplo, en las estaciones depuradoras de aguas residuales, mediante activación química con hidróxidos alcalinos y usando materia húmica, resinas fenólicas o suelo arcilloso como agente aglomerante.

ES 2 331 171 A1



# Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes

Jesús J. López-Peñalver, Manuel Sánchez-Polo, Carla V. Gómez-Pacheco and José Rivera-Utrilla\*

## Abstract

**BACKGROUND:** The objective of the present study was to analyse the kinetics of photodegradation of three antibiotics from the tetracycline group (tetracycline (TC), chlortetracycline (CTC) and oxytetracycline (OTC)), and the influence of the operational variables: (1) initial concentration; (2) initial solution pH; (3) addition of hydrogen peroxide; (4) effect of the aqueous matrix (ultrapure water (UW), surface water (SW), groundwater (GW) and waste-water (WW) on these processes.

**RESULTS:** The results obtained show that the photodegradation of the three tetracyclines fits first-order kinetics. The degradation rate depends on initial concentration and pH. Low concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> markedly increased the efficacy of TC photolysis, with a linear relationship between degradation rate and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration for concentrations of  $2 \times 10^{-2}$  to  $2 \times 10^{-1}$  mmol L<sup>-1</sup>. The photodegradation rate is higher in real waters than in ultrapure water. The toxicity of oxidation by-products formed during tetracyclines photooxidation process was determined by a bioluminescent test, showing that toxicity increases during the process.

**CONCLUSIONS:** Oxidation of tetracyclines by UV radiation alone is slow due to the low quantum yield determined. The UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process is an interesting alternative to oxidise tetracyclines in aqueous solution, because this process decreases total organic carbon concentration and tetracyclines oxidation by-products toxicity.

© 2010 Society of Chemical Industry

**Keywords:** tetracyclines; advanced oxidation; antibiotics; photolysis; ultraviolet radiation

## INTRODUCTION

Over the past few years there has been considerable interest in the detection in the environment of pharmaceuticals, their degradation sub-products and other contaminants derived from personal hygiene products, known collectively as pharmaceuticals and personal care products (PPCPs).<sup>1,2</sup>

PPCP dumping is a health and environmental problem that has been inadequately researched and covered by deficient legal regulations. Although not necessarily persistent, these contaminants are soluble in water and may therefore be present in all stages of the water cycle, thereby posing a serious threat to water supply networks. The abusive use of medicines, specifically antibiotics, has increased the problem, and antibiotics or their metabolites have been detected in different environmental compartments (soil, surface waters and ground waters) at concentrations ranging from ng L<sup>-1</sup> to µg L<sup>-1</sup>.<sup>1,2</sup>

Tetracyclines (TCs) are broad-spectrum bacteriostatic agents that are effective in treating infections caused by strains of Gram-negative and Gram-positive bacilli streptococci, Rickettsia bacteria, spirochetes, chlamidiae, among others, explaining their wide use in the treatment of infectious diseases in both humans and animals. Their use in humans is currently declining due to the appearance of resistant bacterial strains. However, they are still extensively administered in veterinary medicine to prevent bacterial infections

and also to promote growth, for which they are included as an additive in avian, cattle and pig feed. They have also been used on fruit tree as fungicides. Hence, these pharmaceuticals, especially tetracycline (TC), chlortetracycline (CTC) and oxytetracycline (OTC), remain in widespread use throughout the world.<sup>1</sup>

The control of these contaminants is hampered by the variety of their origin, ranging from domestic, hospital and industrial waste to rural effluents. As a result, hormones, anaesthetics, anti-inflammatories and anxiolytics, among others, are found in waste-waters, surface and ground waters and waters intended for human consumption, as well as on agricultural land.<sup>3-7</sup> Conventional waste-water treatments are unable to completely remove these compounds,<sup>7,8</sup> increasing the challenge posed by their contamination of the environment.<sup>2,8-12</sup>

Research interest is currently focussed on the development of more effective technologies to completely eliminate pharmaceutical products from drinking water and waste-waters. Advanced

\* Correspondence to: José Rivera-Utrilla, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada, Spain.  
E-mail: jriversa@ugr.es

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada, Spain

**Table 1.** Chemical properties of tetracyclines

Tetracyclines	Molecular formula	Molecular weight (g mol <sup>-1</sup> )	Solubility (mol L <sup>-1</sup> )	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a3</sub>	ε <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
TC	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·HCl	480.9	0.041	3.2 ± 0.3	7.78 ± 0.05	9.6 ± 0.3	1203
OTC	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ·HCl	496.9	0.062	3.2 ± 0.3	7.46 ± 0.03	8.9 ± 0.3	1216
CTC	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·HCl	515.3	0.008	3.3 ± 0.3	7.55 ± 0.02	9.3 ± 0.3	1744

<sup>a</sup> ε, Molar absorption coefficient at λ = 254 nm.

Oxidation Processes (AOPs) have proven to be among the most effective techniques for this purpose.<sup>11</sup> The most frequently applied AOPs use combinations of ozone, hydrogen peroxide, ultraviolet radiation and photocatalysis<sup>13</sup>. It has also been shown that UV radiation is effective in degrading and removing contaminants of pharmaceutical origin from waters.<sup>14–17</sup> However, the kinetics of the process and the mechanisms involved have not been fully elucidated.

The main objective of the present study was to determine the efficacy of UV radiation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radiation methods to remove TC, CTC and OTC from surface waters, ground waters and waste-waters, studying the influence of operational variables (pH and concentrations of TCs and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in these processes.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

All chemical reagents used (phosphoric acid, monobasic sodium phosphate, dibasic sodium phosphate, hydrogen peroxide, triethylamine (TEA), acetonitrile (ACN) and oxalic acid) were of high purity analytical grade supplied by Sigma-Aldrich (Spain). All solutions were prepared with ultrapure water obtained with Milli-Q<sup>®</sup> equipment (Millipore, Spain).

### Pharmaceuticals

Selected tetracyclines of high performance liquid chromatography (HPLC) grade purity were supplied by Sigma-Aldrich: (i) TC, 95% tetracycline hydrochloride (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·HCl, CAS number: 0 000 064 755); (ii) OTC, 95% oxytetracycline hydrochloride (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>·HCl, CAS number: 0 002 058 460); and (iii) CTC, 76% chlortetracycline hydrochloride (C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·HCl, CAS number: 0 000 064 722). Table 1 shows some chemical properties of tetracyclines. The pK<sub>a</sub> values in Table 1 were determined by Zhimin Qiang *et al.* using potentiometry.<sup>18</sup>

### Photoirradiation experiments

Photoirradiations were carried out using a photoreactor, which included a low-pressure Hg lamp TNN 15/32 Heraeus (15 W) with wavelength emission at 254 nm.<sup>19</sup> The temperature in the reactor was kept at 25.0 ± 0.2 °C during all irradiations. Actinometry was performed using atrazine as a reference compound.<sup>20</sup> 40 mL of tetracyclines solution were added into a quartz reactor, and samples were taken at selected intervals.

A number of photooxidation experiments were conducted to determine the influence on the removal of these compounds from aqueous solution of varying: (i) initial tetracycline concentration, using separate solutions of TC, OTC and CTC at concentrations of 10, 20, 40, 60, 80 and 100 mg L<sup>-1</sup>; (ii) initial solution pH, with pH values of 2, 4, 6, 8 and 10 and using phosphate buffer as regulating solution at concentrations of 5 to 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>; (iii) initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Table 2.** Chemical characteristics of the waters used

Water	pH	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (meq L <sup>-1</sup> )	TOC (mg L <sup>-1</sup> )	T <sup>a</sup> (%)
Ultrapure water (UW)	6.80	0.0	0.0	100
Surface water (SW)	8.30	6.4	14.9	97.4
Ground water (GW)	7.45	8.8	29.7	97.8
Waste-water (WW)	7.77	7.2	88.9	60.1

<sup>a</sup> Transmittance (%) at 254 nm.

concentration; using concentrations of 2 × 10<sup>-5</sup>, 6 × 10<sup>-5</sup>, 1 × 10<sup>-4</sup>, 2 × 10<sup>-4</sup> and 2 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. TC, OTC and CTC concentrations of 20 mg L<sup>-1</sup> were used in experiments (ii) and (iii). Photooxidation experiments were also conducted to study the effect of the matrix on the photodegradation process by dissolving 20 mg L<sup>-1</sup> of TC in natural water (surface and ground waters) and waste-waters. All experiments were carried out in the presence of dissolved oxygen.

### Collection and characterization of waters from treatment plants

Natural (ground and surface) water samples from a drinking water treatment plant and waste-water samples from a waste-water treatment plant were supplied by Aguas y Servicios de la Costa Tropical company (Motril, Spain). After characterization of the waters, they were filtered and refrigerated until required. Table 2 shows the most representative parameters (pH, UV transmittance and total organic carbon (TOC) concentration) determined to characterize the samples.

### Analytical methods

TC, CTC and OTC concentrations were determined by gradient HPLC using a Waters (Spain) Alliance 2690 machine with Waters M-996 photodiode detector. The chromatographic column used was a Nova-Pak<sup>®</sup> (Spain) C<sub>18</sub> Cartridge, particle size 4 μm and 3.9 × 150 mm inner diameter. The mobile phase (flow = 1.5 mL min<sup>-1</sup>) consisted of 0.02 mol L<sup>-1</sup> oxalic acid/0.01 mol L<sup>-1</sup> TEA (pH = 2) (Phase A) and ACN (Phase B). The linear gradient elution program was run from 5 to 32% B within 10 min. The initial conditions were re-established in 2 min and held for 5 min. The examined TCs were monitored at 360 nm; run time was around 15 min, and injection volume was 20 μL.<sup>21,22</sup> The retention time obtained for each tetracycline was 4.4 min, 3.8 min and 6.5 min for TC, OTC and CTC, respectively. The toxicity of TC degradation products was determined by a standardized biotest (DIN/EN/ISO 11348-2) of the inhibition of *vibrio fischeri* bacteria (NRRL B-11177).<sup>23</sup> Bioluminescence was measured with LUMISTOX 300 equipment,<sup>24</sup> and results were expressed as percentage of luminescence inhibition at 15 min of exposure. In the case of

**Table 3.** Influence of the concentration on TC photolysis rate constants. TC, pH = 3.0; CTC, pH = 4.0; OTC, pH = 4.5; T = 298 K

[C <sub>0</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	TC				CTC				OTC			
	k × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min) <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	Degraded % <sup>b</sup>	k × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min) <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	Degraded % <sup>b</sup>	k × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min) <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	Degraded % <sup>b</sup>
10	29 ± 3	23.9 ± 0.2	0.9902	89.59	48 ± 4	14.4 ± 0.2	0.9963	100.00	43 ± 2	16.1 ± 0.3	0.9958	100.00
20	18 ± 2	38.5 ± 0.3	0.9945	87.95	40 ± 3	17.3 ± 0.3	0.9906	100.00	36 ± 1	19.2 ± 0.7	0.9982	96.67
40	10 ± 2	69.3 ± 0.6	0.9900	67.25	20 ± 1	34.6 ± 0.7	0.9974	99.95	21 ± 1	33.0 ± 0.7	0.9982	92.63
60	7.8 ± 0.1	88.9 ± 0.7	0.9963	61.34	13.8 ± 0.6	50 ± 1	0.9991	87.21	18.3 ± 0.7	38 ± 1	0.9990	87.11
80	6.94 ± 0.06	100 ± 1	0.9910	56.45	11.0 ± 0.8	63 ± 1	0.9985	83.16	15.7 ± 0.1	44 ± 2	0.9991	85.15
100	5.4 ± 0.1	128 ± 2	0.9933	47.41	8.6 ± 0.8	81 ± 1	0.9983	69.65	12.8 ± 0.2	54 ± 3	0.9968	78.60

<sup>a</sup> T<sub>1/2</sub>: Defined as time required to reduce the initial concentration to half.

<sup>b</sup> Degradation percentage after 120 min.

the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process the excess of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> present in solution was reduced using Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0.05 mol L<sup>-1</sup>).

## RESULTS AND DISCUSSION

### TC photolysis

#### Effect of initial TC concentrations

The influence of the initial TC concentration on the photolysis process was studied using initial concentrations of 10, 20, 40, 60 and 100 mg L<sup>-1</sup> of TCs with an irradiation time of 120 min. Initial pH values were 3.0, 4.0 and 4.5, respectively, for TC, CTC and OTC solutions. Table 3 depicts the kinetic constants (*k*) obtained from application of a pseudo-first-order model to the experimental results obtained. They were found to fit first-order kinetics, with R<sup>2</sup> values above 0.99 in all cases. The rate constant, *k*, values obtained were very low, requiring long treatment times to produce an appreciable degradation in tetracycline concentration, regardless of the compound considered. Moreover, *k* decreased with increase in the initial concentration from (2.9 ± 0.3) × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> to (5.4 ± 0.1) × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> for TC; from (4.8 ± 0.4) × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> to (8.6 ± 0.8) × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> for CTC, and from (4.3 ± 0.2) × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> to (12.8 ± 0.2) × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> for OTC.

Table 3 depicts the variation in rate constant of each TC as a function of concentration, showing that this dependency was more marked for TC, and that the initial concentration had a much smaller influence on *k*<sub>TC</sub> values at concentrations above 40 ppm. The direct photolysis of tetracycline solutions does not induce the generation of HO· radicals, and to explain this behaviour, quantum efficiencies of the TC photolysis were determined using:

$$k_{\lambda} = 2.303 \cdot E_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda} \quad (1)$$

where *k*<sub>λ</sub> is the degradation rate constant at the wavelength considered (min<sup>-1</sup>), *E*<sub>λ</sub> is the radiation energy emitted by the lamp (Einstein m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>) at wavelength λ, ε<sub>λ</sub> is the molar absorption coefficient (m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) at wavelength λ, and Φ<sub>λ</sub> is the quantum efficiency (mol Einstein<sup>-1</sup>) at wavelength λ.

Using this equation, very low Φ<sub>254</sub> values of 0.0009, 0.0014 and 0.0018 mol Einstein<sup>-1</sup>, were calculated for TC, CTC and OTC, similar to those obtained for other pharmaceutical compounds.<sup>16,25,26</sup>

TC showed the lowest quantum efficiency hence the dependency of *k*<sub>TC</sub> on the concentration was more marked. In contrast, the highest quantum efficiency was obtained for OTC, hence the influence of initial OTC concentration on *k*<sub>OTC</sub> variation was less

marked, explaining the higher photolysis rate and percentage degradation at high concentrations (Table 3).

The rate constants found in the present study are much higher than those obtained by Jiao *et al.*, who reported rate constants of 0.0045, 0.0025, 0.0020 and 0.0014 min<sup>-1</sup> for 10, 20, 30 and 40 mg L<sup>-1</sup> of TC, respectively,<sup>27</sup> and rate constants of 0.0141, 0.0089, 0.0085 and 0.0075 min<sup>-1</sup> for the same concentrations of OTC.<sup>28</sup> These differences can be ascribed to the wavelength at which photooxidation was performed, since Jiao *et al.*<sup>27</sup> used filters that removed λ < 290 nm, whereas photooxidation was conducted at a wavelength of 254 nm in the present study and the maximum absorption of TC is different at this wavelength.<sup>29</sup> The higher rate constant values obtained at λ = 254 nm indicates that the photodegradation is more effective at this wavelength. This is consistent with the percentage degradation of the TC, which was 67.25% (with respect to initial concentration) after 120 min photooxidation at λ = 254 nm and 40 mg L<sup>-1</sup> of TC versus only 42% reported by Jiao *et al.* after 360 min photooxidation.

Percentage removal (*R*) values were calculated to determine the applicability of UV radiation for TC photodegradation under real treatment plant conditions (Table 4). The ultraviolet radiation dose used was 400 J m<sup>-2</sup>, the minimum value recommended by different European organisms for water disinfection. The time required to reach a irradiation dose of 400 J m<sup>-2</sup> was 8.3 s with the lamp used (radiant energy equivalent to 8.49 × 10<sup>-4</sup> Einstein m<sup>-2</sup> for 254 nm wavelength). The percentage of TCs removed at this irradiation dose, *R*<sub>254</sub>, was determined using:

$$R_{254} = 1 - e^{-(k'_{E} \times 8.49 \cdot 10^{-4})} \quad (2)$$

**Table 4.** Parameters obtained for the direct irradiation of the three tetracyclines

	[C <sub>0</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	k × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	Φ × 10 <sup>-4</sup> (mol E <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	R <sub>254</sub> (%)
TC	20	18 ± 2	9 ± 1	0.248 ± 0.004
CTC	20	40 ± 3	14 ± 1	0.560 ± 0.004
OTC	20	36 ± 1	18.2 ± 0.6	0.49 ± 0.01

<sup>a</sup> Quantum efficiency for the degradation of TCs at 254 nm. TC, pH = 3.0; CTC, pH = 4.0; OTC, pH = 4.5; T = 298 K.



where  $k'_E$  quantifies the photochemical transformation rate of study compounds obtained from:

$$k'_E = \frac{k_\lambda}{E_\lambda} \quad (3)$$

where,  $k_\lambda$  ( $\text{min}^{-1}$ ) is the contaminant photodegradation rate constant used in Equation (1) and  $E_\lambda$  ( $\text{Einstein min}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) is the radiant energy emitted by the lamp at a wavelength of 254 nm, calculated by actinometry to be  $6.16 \times 10^{-3} \text{ Einstein min}^{-1} \text{m}^{-2}$ .<sup>30</sup>

The percentage removal of all three TCs was below 1.0% at the minimum irradiation dose of  $400 \text{ J m}^{-2}$  (Table 4). Therefore, the normal dose used in water disinfection was not adequate to remove this type of pharmaceutical, demonstrating the need for higher UV radiation doses, longer exposure times or, alternatively, the use of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to remove these antibiotics.

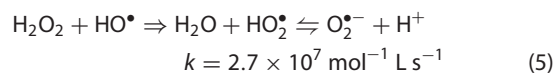
#### Effect of pH

The photolysis of the three tetracyclines was studied at a pH range 2–10. Results are shown in Table 5. The experimental data fit first-order kinetics, with values of  $r^2 > 0.99$ , regardless of the tetracycline and pH considered. Furthermore, the rate constants obtained indicate that the photodegradation process is highly dependent on the pH and favoured by alkaline pH values, with maximum rate constants of 0.237, 0.616 and  $0.197 \text{ min}^{-1}$ , for 20  $\text{mg L}^{-1}$  of TC, CTC and OTC, respectively. Furthermore, the time required to degrade 100% of the initial TC concentration decreased with higher initial solution pH, reducing, in the case of CTC, from 80 min at pH 2 to only 3 min at pH 8. Moreover, the quantum efficiency of TCs increased with higher pH values. It should be noted that tetracyclines are amphoteric molecules ( $\text{pK}_a$  values, Table 1), hence different species will predominate in the medium as a function of the pH, thus at  $\text{pH} < 4$ , the protonated form,  $\text{TCs}^+$ , is present; at  $\text{pH} 4\text{--}7.5$ , the neutral form,  $\text{TCs}^0$ , and at  $\text{pH} 7.5\text{--}10.0$ , the monoanionic form,  $\text{TCs}^-$ .<sup>27–29,31</sup> Thus, the dominance of one or another species as a function of pH will explain the change in degradation rate and quantum efficiency. These results are in agreement with previous reports.<sup>26</sup> Results obtained indicate that the photooxidation process is unfavoured when  $\text{TCs}^+$  predominates and enhanced when  $\text{TCs}^-$  predominates. This behaviour may be explained by the higher electronic density in the ring system of  $\text{TCs}^-$  versus  $\text{TCs}^+$  species, promoting the attack of radical species. This finding is consistent with the increase in rate constants found when higher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were added to the medium, promoting the additional generation of HO• radicals.

#### Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosages

Table 5 shows the effect of initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the TC degradation rate. At a concentration of 20  $\text{mg L}^{-1}$  and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations of 0.02–2  $\text{mmol L}^{-1}$ , the degradation of the three TCs fitted pseudo-first-order kinetics. Observed values of  $k$  showed that a rise in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration produced a substantial increase in the degradation rate, considerably reducing the time required to degrade 100% of the initial TC concentration. In the cases of TC and OTC, this time period decreased from 120 min for an initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 0.02  $\text{mmol L}^{-1}$  to only 6 min for an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 2  $\text{mmol L}^{-1}$ , indicating that UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment is more effective for the removal of tetracyclines. This is due to the generation of HO• radicals in the system due to the photolysis of the peroxidic bond (–O–O–) (reaction 4). The results presented in Table 5 shows a linear behaviour between

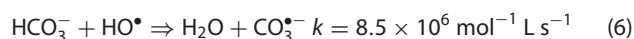
the TC oxidation rate constant and initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations of 0.02–0.2  $\text{mmol L}^{-1}$  and but not for a concentration of 2  $\text{mmol L}^{-1}$ , where this behaviour disappeared. This is because hydrogen peroxide acts as HO• radical scavenger at high concentrations, reaction 5, competing for the hydroxyl radicals generated by the presence of the TCs in the solution, which partially inhibits their degradation. This effect would predominate if the initial concentration of hydrogen peroxide continued to increase.



#### Effect of water matrix on photolysis

The majority of studies on the use of AOPs on organic contaminants in water focus on solutions in Milli-Q or distilled water. In the present investigation, the influence of the water matrix on TC photodegradation was studied by dissolving TC (20  $\text{mg L}^{-1}$ ) in three real waters: (i) surface water (SW); (ii) ground water (GW); and (iii) waste-water (WW). Table 2 shows the most relevant characteristics of the studied waters (pH, [HCO<sub>3</sub><sup>–</sup>] and TOC). Organic matter present in the real waters will interfere with the photooxidation of the added organic contaminants. Most of the natural organic matter in water is due to the presence of humic acid (HA), and researchers<sup>27,28</sup> have established that low concentrations of humic acid (values  $< 7.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) favour TC and OTC photolysis, increasing the photooxidation rate, whereas values  $> 15.0 \text{ mg L}^{-1}$  decrease the rate constant. Humic acid can act as a photosensitizer, entering an excited state, HA\*, under UV radiation, which may induce the degradation of organic contaminants directly by direct energy transference<sup>30</sup> or indirectly by the formation of radical species such as HO•.<sup>32</sup>

Table 6 shows the rate constants obtained for TC degradation in real waters (SW, GW and WW). The experimental data fitted first-order kinetics, with a  $k$  value in SW of  $(59 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 60.2% higher than that obtained for the degradation of TC in Milli-Q water (Table 3). Therefore, the degradation of TC was favoured in the real waters (SW, GW), which may be attributed to the presence of HA acting as a photosensitizer. In contrast, a high content of dissolved organic matter as in waste-waters gives rise to lower rate constants than those determined in SW. Thus, a  $k$  value of  $35.5 \pm 0.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  was obtained for WW, which has a higher organic matter content, 88.9  $\text{mg L}^{-1}$ . This is because dissolved organic matter acts as a filter of the radiation<sup>33</sup> and hinders the generation of HO• radicals, resulting in a decrease in the photodegradation rate constant. This was verified by the lower detected transmittance ( $T = 60\%$ ) in this type of water, and this absorption of UV radiation considerably reduces the number of photons contacting the tetracycline. In this case, the organic matter present in waste-water acts as a filter of UV radiation, reducing the effectiveness of the treatment of TC removal from the medium. On the other hand, the lower  $k$  value obtained for GW versus SW may result from the higher concentration of HCO<sub>3</sub><sup>–</sup> in GW, since HCO<sub>3</sub><sup>–</sup> acts as HO• radical scavenger, reaction 6:<sup>34</sup>



The effect of adding 0.2  $\text{mmol L}^{-1}$  of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to real waters (SW and WW) was also studied. The rate constants obtained,  $(76 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  in SW and  $(65 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  in WW,

**Table 5.** Influence of pH and of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dose on the photodegradation of TC, CTC and OTC; T = 298 K

pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] × 10 <sup>-2</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	TC						CTC						OTC					
		k × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> <sup>a</sup> (min)	R <sup>2</sup>	T <sup>b</sup> (min)	ε <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Φ <sup>d</sup> (mol E <sup>-1</sup> )	k × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> <sup>a</sup> (min)	R <sup>2</sup>	T <sup>b</sup> (min)	ε <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Φ <sup>d</sup> (mol E <sup>-1</sup> )	k × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> <sup>a</sup> (min)	R <sup>2</sup>	T <sup>b</sup> (min)	ε <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Φ <sup>d</sup> (mol E <sup>-1</sup> )
2	-	28.3 ± 0.3	24.5 ± 0.5	0.9989	120	1580 ± 44	0.0013	41.1 ± 0.7	16.8 ± 0.7	0.9975	80	1639 ± 79	0.0018	28.8 ± 0.5	24.1 ± 0.9	0.9965	100	1454 ± 107	0.0014
4	-	34.9 ± 0.6	19.8 ± 0.7	0.9964	120	1268 ± 55	0.0020	58 ± 2	12.0 ± 0.6	0.9918	60	1378 ± 47	0.0030	36.3 ± 0.4	19.1 ± 0.5	0.9991	80	1245 ± 45	0.0021
6	-	39.3 ± 0.9	17.6 ± 0.8	0.9975	120	1248 ± 32	0.0022	62 ± 2	11.2 ± 0.6	0.9914	40	1429 ± 98	0.0031	52 ± 1	13.3 ± 0.8	0.9962	40	1360 ± 65	0.0027
8	-	73 ± 2	9.5 ± 0.6	0.9932	60	1353 ± 59	0.0038	616 ± 18	1.1 ± 0.1	0.9999	3	1479 ± 15	0.0295	85 ± 3	8.2 ± 0.8	0.9968	20	1427 ± 95	0.0042
10	-	237 ± 8	3.0 ± 0.3	0.9944	20	1385 ± 69	0.0121	-	-	-	-	1491 ± 12	-	197 ± 8	3.5 ± 0.4	0.9956	12	1463 ± 62	0.0096
2	2	29.6 ± 0.3	23.4 ± 0.3	0.9971	120	-	-	50 ± 1	13.9 ± 0.8	0.9919	80	-	-	38.4 ± 0.9	18.1 ± 0.9	0.9933	100	-	-
2	6	42.9 ± 0.9	16.2 ± 0.9	0.9883	80	-	-	70 ± 4	9.9 ± 0.9	0.9921	40	-	-	67 ± 2	10.4 ± 0.5	0.9946	60	-	-
2	10	50 ± 2	13.8 ± 0.9	0.9946	60	-	-	80 ± 2	8.7 ± 0.8	0.9989	30	-	-	79 ± 3	8.7 ± 0.7	0.9907	40	-	-
2	20	95 ± 3	7.3 ± 0.6	0.9928	40	-	-	144 ± 4	4.8 ± 0.5	0.9985	25	-	-	131 ± 4	5.3 ± 0.3	0.9949	30	-	-
2	200	426 ± 25	1.6 ± 0.6	0.9901	6	-	-	678 ± 40	1.0 ± 0.4	0.9999	3	-	-	560 ± 69	1.2 ± 0.8	0.9850	6	-	-

<sup>a</sup> T<sub>1/2</sub>: Defined as time required to reduce the initial concentration to half.

<sup>b</sup> Time required to oxidise 100% of the initial concentration of TCs.

<sup>c</sup> Molar extinction coefficient at 254 nm.

<sup>d</sup> Quantum efficiency for the degradation of TCs at 254 nm.

**Table 6.** Effect of water matrix on TC degradation.  $[TC]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ 

Water matrix	$[H_2O_2]$ ( $\times 10^{-2}$ $\text{mmol L}^{-1}$ )	$K$ ( $\times 10^{-3}$ $\text{min}^{-1}$ )	$T_{1/2}^a$ (min)	$R^2$	$\%^b$
Surface (SW)	–	$59 \pm 2$	$11.8 \pm 0.5$	0.9986	95.27
Ground (GW)	–	$47 \pm 2$	$14.6 \pm 0.9$	0.9905	93.69
Waste (WW)	–	$35.5 \pm 0.9$	$20 \pm 1$	0.9965	89.97
Surface (SW)	20	$76 \pm 3$	$9.1 \pm 0.8$	0.9991	98.05
Waste (WW)	20	$65 \pm 2$	$10.6 \pm 0.8$	0.9951	97.10

<sup>a</sup>  $T_{1/2}$ : Defined as time required to reduce the initial concentration to half.  
<sup>b</sup> Percentage of TC degraded at 60 min of treatment.

**Table 7.** Influence of  $H_2O_2$  on TOC variation.  $[TC]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 2.0;  $T = 298 \text{ K}$ 

Tetracyclines	[TCs] ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[H_2O_2]$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	TOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )		% Mineralization
			$T_0$	$T_{60}$	
TC	20	–	8.6	7.6	12.8
TC	20	10	9.1	7.5	18.2
CTC	20	–	15.4	13.9	9.3
CTC	20	10	9.1	6.6	27.4
OTC	20	–	17.7	15.7	11.7
OTC	20	10	9.4	6.8	27.8

were lower than those found in Milli-Q water,  $(93 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , because part of the added hydrogen peroxide would oxidize the organic matter present, explaining the lower reaction constants.

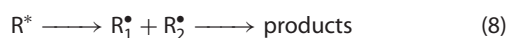
### Toxicity and TOC in photolysis process

#### Changes in TOC content during photolysis

In general, the photooxidation of organic products entails structural changes that can even reach mineralization, depending on the stability of the by-products formed. In the case of antibiotics, total mineralization is very difficult, because the aromatic ring system in their structure tends to stabilize the oxidation by-products formed during photolysis. Figure 1 shows the variation in TOC with increasing concentrations of OTC ( $10$ – $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) after 120 min of treatment. TOC values at the end of the treatment indicated that the lowest mineralization percentage was obtained at low concentrations ( $33.5$  and  $25.2\%$  for  $10$  and  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively). The mineralization percentage was higher at concentrations of  $40$ – $100 \text{ mg L}^{-1}$  concentrations, showing a mean of  $47.2\%$  (results for TC and CTC were analogous to those for OTC). To explain this result, it should be noted that photodegradation of an organic compound starts with generation of an excited state,  $R^*$ :



This excited species,  $R^*$ , may undergo homolytic rupture of a bond to form a radical species that then reacts with another to form the corresponding degradation products:



The probability that these reactions take place increases at higher concentrations, explaining the increase in the percentage mineralization of TCs with increase in their concentration.

The influence of the presence of hydrogen peroxide on the variation of TOC was also studied. Table 7 depicts the results for the three TCs, showing that the addition of  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  of  $H_2O_2$ , to  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of TCs considerably increased the percentage mineralization for 60 min treatment. In the case of CTC, mineralization increased from  $9.3$  to  $27.4\%$ . The results (Table 7) also show that the percentage mineralization depends on the chemical structure of the tetracycline; thus, higher mineralization yields were found for CTC and OTC. These results might confirm that the presence of chloro- and oxygen-substituents in the aromatic ring of the tetracycline increases the affinity of the oxidation by-products to  $HO\cdot$  radicals.

### Toxicity of TC

The toxicity of the three tetracyclines and their degradation products was determined using a standardized bioluminescent test (DIN/EN/ISO 11348-2) of the inhibition of *vibrio fischeri* bacteria (NRRL B-11177). Results were expressed as luminescence inhibition percentage at 15 min exposure (Fig. 2). The initial inhibition percentage was  $18.6$ ,  $37.3$  and  $20.6\%$  for  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of TC, CTC and OTC, respectively. As observed in the toxicity kinetics, toxicity increases at low exposure times; after 60 min treatment, toxicity only decreased from the initial value in the case of CTC. According to Halling-Sørensen *et al.*<sup>35</sup> this is because TC photolysis produces numerous highly stable degradation products (e.g. anhydrotetracycline, anhydrochlortetracycline, terrinolide) that can remain unaltered in sediments for 60 days. These by-products are characterised by a higher toxicity in comparison with TC, CTC and OTC.<sup>35</sup> Consequently, their formation would produce the increased toxicity at low exposure times, with a reduction in toxicity only observed when the exposure is long enough to transform 50% of initial TC concentration in the medium, as observed for OTC and CTC. In the case of TC, only 30% of initial concentration was degraded after 60 min treatment, explaining the absence of a decrease in toxicity.

Toxicity kinetics were also obtained in real waters (Fig. 3), dissolving  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of TC in surface water and waste-water. The initial inhibition percentage for  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of TC was  $15.3\%$  in SW and  $12.6\%$  in WW. After 60 min treatment,  $50.8\%$  of the initial TC concentration was degraded in surface water, whereas the toxicity increased from  $12.6$  to  $39.9\%$ . In the case of WW,  $41.7\%$  of initial TC concentration was degraded, and toxicity at the end of the treatment was  $26.8\%$ . Toxicity was lower in waste-waters because the percentage of degraded TC was lower; hence the amount of by-products formed was lower. These results support the proposition that the toxicity increase determined at the end of treatment is due to the transformation of TC, CTC and OTC into more toxic by-products, and the toxicity of the system at the end of the treatment only decreases when these by-products begin to be degraded.

## CONCLUSIONS

The present study analysed the photolysis of TC, CTC and OTC under different experimental conditions (initial concentration, initial solution pH and addition of  $H_2O_2$ ) and determined the variation in TOC and toxicity during the photooxidation process. The effectiveness of the degradation process is lower at higher initial concentrations for all three tetracyclines. The

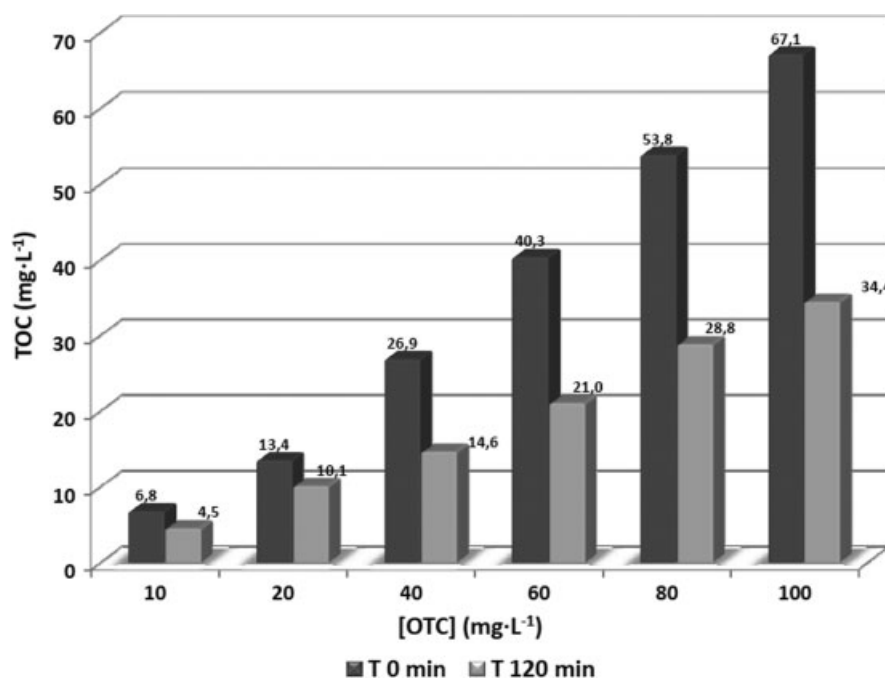


Figure 1. Variation of TOC concentration as a function of initial OTC concentration for a treatment time of 120 min. pH = 4.5;  $T = 298$  K.

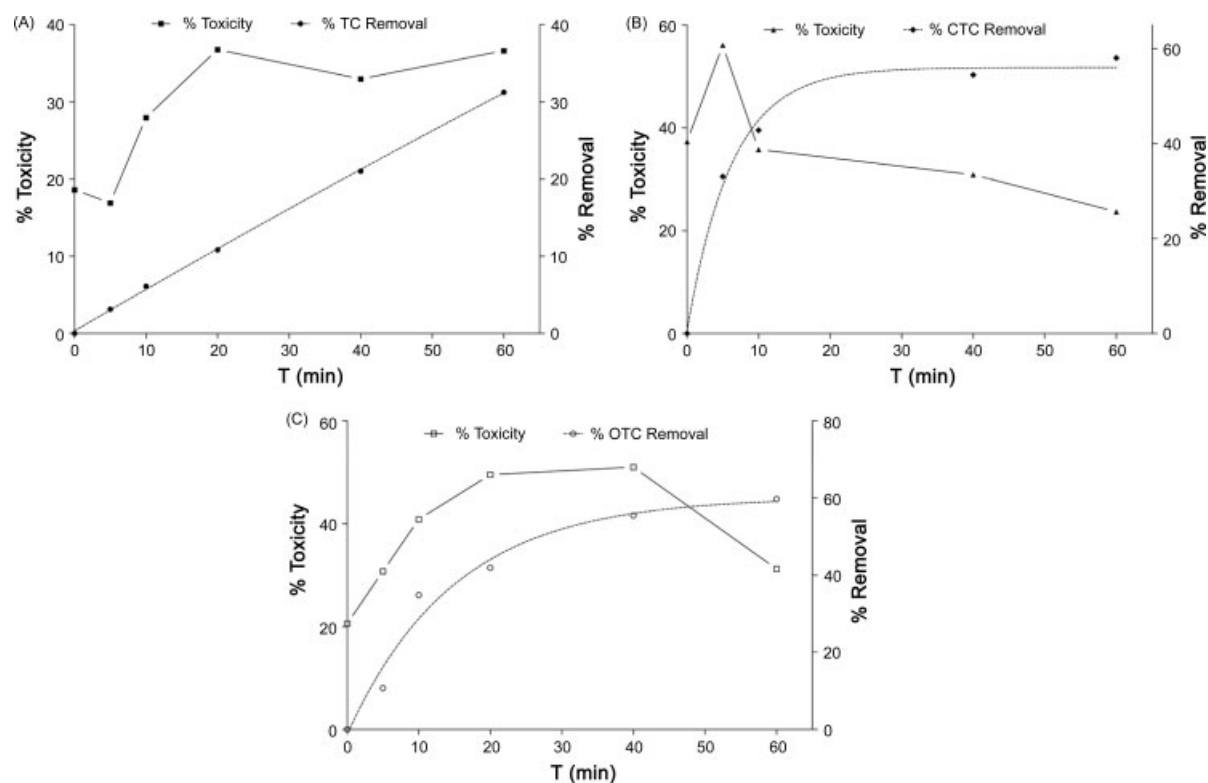
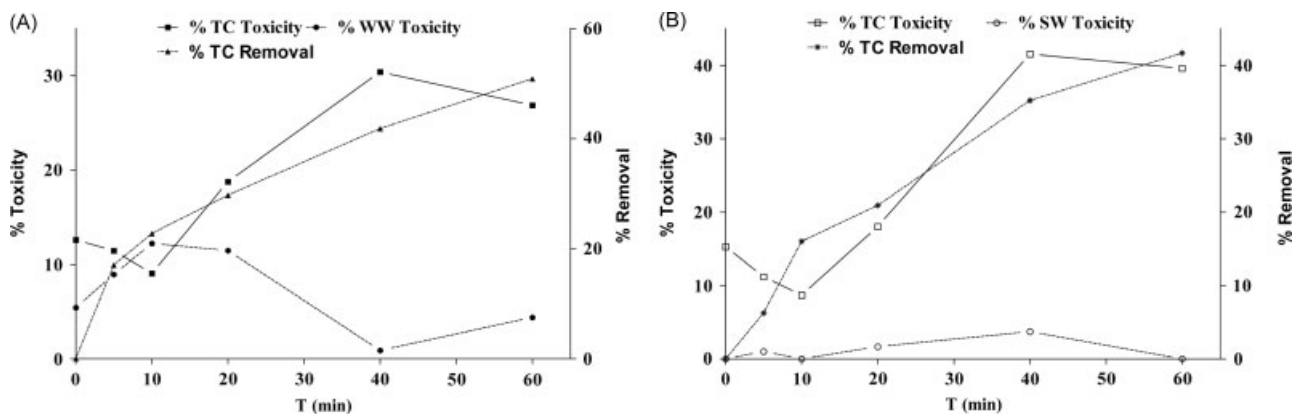


Figure 2. Toxicity and TCs removal percentage variation as a function of treatment time: (A)  $[TC]_0 = 20$  mg L<sup>-1</sup>, pH = 3.0; (B)  $[CTC]_0 = 20$  mg L<sup>-1</sup>, pH = 4.5; (C)  $[OTC]_0 = 20$  mg L<sup>-1</sup>, pH = 4.5.

photodegradation process shows a high dependency with pH. Thus, the degradation rate increased markedly at pH values above 8, considerably reducing the time required to degrade 100% of the initial concentration. Moreover, the addition of small amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces a major increase in the photodegradation rate, although only a small amount of the TCs is mineralized.

The influence of the water matrix on photooxidation was also studied. The rate constants in surface waters, ground waters and waste-waters are higher than those obtained in pure water. This is because low concentrations of dissolved organic matter in these waters act as photosensitizer, increasing the efficacy of the photodegradation process.



**Figure 3.** Influence of the water matrix on toxicity variation: (a)  $[TC]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ , (■), % toxicity of TC in waste-water (WW), (●), % toxicity of waste-water (WW), (▲), % TC removed from waste-water (WW); b)  $[TC]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ , (□), % toxicity of TC in surface water (SW), (○), % toxicity of surface water (SW), (\*), % of TC removed from surface water.  $T = 298 \text{ K}$ .

The TOC values determined at the end of these different treatments indicate that the mineralization of tetracyclines is very low and that they transform into highly stable intermediates. These by-products are responsible for the increase in toxicity observed throughout the degradation. Hence, treatment of these contaminants requires the degradation and mineralization of the by-products formed.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the financial support provided by MEC-DGI, FEDER (Project: CTQ2007-67792-C02-01/PPQ), Junta de Andalucía (Project: RNM3823) and CONYCIT (Chile).

## REFERENCES

- Heberer T, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett* **131**:5–17 (2002).
- Kummerer K, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* **45**:957–969 (2001).
- Diaz-Cruz MS, Lopez de Alda MJ and Barcelo D, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends Anal Chem* **22**:340–351 (2003).
- Kemper N, Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol Indicators* **8**:1–13 (2008).
- Lee LS, Carosini N, Sassman SA, Dion HM and Sepulveda MS, Agricultural contributions of antimicrobials and hormones on soil and water quality, in *Advances in Agronomy*, Vol. 93, ed by Donald LS. Academic Press, pp. 1–68 (2007).
- Nageswara RR, Venkateswarlu N and Narsimha R, Determination of antibiotics in aquatic environment by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *J Chromatogr A* **1187**:151–164 (2008).
- Vieno N, Tuhkanen T and Kronberg L, Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environ Technol* **27**:183–192 (2006).
- Yu JT, Bouwer EJ and Coelhan M, Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agric Water Manage* **86**:72–80 (2006).
- Ternes T, Bonerz M and Schmidt T, Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* **938**:175–185 (2001).
- Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ and Snyder SA, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res* **41**:1013–1021 (2007).
- Watkinson AJ, Murby EJ and Costanzo SD, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res* **41**:4164–4176 (2007).
- Zuehlke S, Duennbier U and Heberer T, Investigation of the behavior and metabolism of pharmaceutical residues during purification of contaminated ground water used for drinking water supply. *Chemosphere* **69**:1673–1680 (2007).
- Bautitz IR and Nogueira RFP, Degradation of tetracycline by photo-Fenton process – solar irradiation and matrix effects. *J Photochem Photobiol A* **187**:33–39 (2007).
- Reyes C, Fernandez J, Freer J, Mondaca MA, Zaror C, Malato S and Mansilla H, Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J Photochem Photobiol A* **184**:141–146 (2006).
- Pereira VJ, Linden KG and Weinberg HS, Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Res* **41**:4413–4423 (2007).
- Canonica S, Meunier L and Von Gunten U, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res* **42**:121–128 (2008).
- Shemer H, Kunukcu YK and Linden KG, Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* **63**:269–276 (2006).
- Qiang Z and Adams C, Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics. *Water Res* **38**:2874–2890 (2004).
- Wegelin M, Canonica S, Mechsner K, Fleischmann T, Pesaro F and Metzler A, Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. *J Water Supply Res Technol AQUA* **43**:154–169 (1994).
- Meunier L, Canonica S and Von Gunten U, Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality. *Water Res* **40**:1864–1876 (2006).
- Smyrniotakis CG and Archontaki HA, C18 columns for the simultaneous determination of oxytetracycline and its related substances by reversed-phase high performance liquid chromatography and UV detection. *J Pharm Biomed Anal* **43**:506–514 (2007).
- Carrasco-Pancorbo A, Casado-Terrones S, Segura-Carretero A and Fernández-Gutiérrez A, Reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled to ultraviolet and electrospray time-of-flight mass spectrometry on-line detection for the separation of eight tetracyclines in honey samples. *J Chromatogr A* **1195**:107–116 (2008).
- Froehner K, Backhaus T and Grimme LH, Bioassays with *Vibrio fischeri* for the assessment of delayed toxicity. *Chemosphere* **40**:821–828 (2000).
- Jennings VLK, Rayner-Brandes MH and Bird DJ, Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems. *Water Res* **35**:3448–3456 (2001).
- Kim I and Tanaka H, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environ Int* **35**:793–802 (2009).



- 26 Klavarioti M, Mantzavinos D and Kassinos D, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int* **35**:402–417 (2009).
- 27 Jiao S, Zheng S, Yin D, Wang L and Chen L, Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere* **73**:377–382 (2008).
- 28 Jiao S, Zheng S, Yin D, Wang L and Chen L, Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *J Environ Sci (China)* **20**:806–813 (2008).
- 29 Chen Y, Hu C, Qu J and Yang M, Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation. *J Photochem Photobiol A* **197**:81–87 (2008).
- 30 Canonica S and Hoigné J, Enhanced oxidation of methoxy phenols at micromolar concentration photosensitized by dissolved natural organic material. *Chemosphere* **30**:2365–2374 (1995).
- 31 Søeborg T, Ingerslev F and Halling-Sørensen B, Chemical stability of chlortetracycline and chlortetracycline degradation products and epimers in soil interstitial water. *Chemosphere* **10**:1515–1524 (2004).
- 32 Scully NM, McQueen DJ and Lean DRS, Hydrogen peroxide formation: the interaction of ultraviolet radiation and dissolved organic carbon in lake waters along a 43–75°N gradient. *Limnol Oceanogr* **41**:540–548 (1996).
- 33 Vione D, Falletti G, Maurino V, Minero C, Pelizzetti E and Malandrino M, Sources and sinks of Hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples. *Environ Sci Technol* **40**:3775–3781 (2006).
- 34 Buxton GV and Elliot AJ, Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions. *Int J Radiat Appl Instrum C Radiat Phys Chem* **27**:241–243 (1986).
- 35 Halling-Sørensen B, Sengeløv G and Tjørnelund J, Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. *Arch Environ Contam Toxicol* **42**:263–271 (2002).