



ugr

Universidad
de **Granada**

TESIS DOCTORAL

**Tratamiento de Aguas para la Eliminación de
Antibióticos -Nitroimidazoles- mediante
Adsorción sobre Carbón Activado y
Tecnologías Avanzadas de Oxidación**

Gonzalo Prados Joya

Granada, 2010

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Gonzalo Prados Joya
D.L.: GR 1547-2010
ISBN: 978-84-693-0696-3

Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Antibióticos -Nitroimidazoles- mediante Adsorción sobre Carbón Activado y Tecnologías Avanzadas de Oxidación

por

Gonzalo Prados Joya

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

Fdo.: Gonzalo Prados Joya

Los Directores de la Tesis:

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

Dra. M. Ángeles Ferro García
Catedrática de Química Inorgánica
de la Universidad de Granada

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

José Rivera Utrilla, Catedrático de Química Inorgánica, M. Ángeles Ferro García, Catedrática de Química Inorgánica y Manuel Sánchez Polo, Profesor Titular de Química Inorgánica,

CERTIFICAN QUE,

Gonzalo Prados Joya, Licenciado en Ciencias Químicas, ha realizado la Tesis Doctoral **“Tratamiento de aguas para la eliminación de antibióticos -nitroimidazoles- mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación”** 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 15 de diciembre del 2009.

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

Fdo.: M. Ángeles Ferro García
Catedrática de Química Inorgánica
de la Universidad de Granada

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



El niño de las pinturas, Granada

Porque Einstein no sólo nos enseñó los efectos y naturaleza de la relatividad, o sobre la equivalencia entre masa y energía. En obras y palabras mostró testimonios notables de curiosidad (“Lo importante es no cesar de hacerse preguntas”), de creatividad (“La imaginación es más importante que el conocimiento”), de sentido crítico (“Educación es lo que queda cuando se olvida lo aprendido en la escuela”), de rebeldía e inconformismo (“Dos cosas son infinitas: el universo y la estupidez humana; y yo no estoy seguro sobre el universo”), de constancia (“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”), o de cariño hacia la humanidad (“Vivimos en el mundo cuando amamos. Sólo una vida vivida para los demás merece la pena ser vivida”).

- ¿Y dice que esto es agua?

- Es líquido ¿no? ¡Bebéoslo!

The Goonies (1985)

AGRADECIMIENTOS

Me resulta imposible expresar en unos cuantos párrafos toda la gratitud acumulada durante estos cuatro años pero, tradicionalmente, los agradecimientos no deben extenderse más que la propia Tesis.

Quisiera agradecer de manera especial la dedicación y el apoyo de mis directores de Tesis. Gracias a José Rivera por darme la oportunidad de hacer lo que más me gusta, por confiar en mí y por enseñarme el camino. Mi más cariñoso agradecimiento a M^a Ángeles, por sus inagotables consejos científicos y humanos, por su amistad y cercanía. Gracias a Manolo por su infinita paciencia, por su cariño y su amistad, por su contagiosa pasión por el mundo de la química que nos mantiene siempre "en la frontera de la ciencia".

No puedo dar las gracias a mis directores de Tesis sin incluir también a la Dra. Isa, que ha sido para mí como una compañera de laboratorio y, al mismo tiempo, mi cuarta directora de Tesis. Todo un lujo. Gracias por tus consejos, tus risas y tu compañía.

Dar las gracias a mis compañeros del Dpto. de Química Inorgánica por su amistad y simpatía: Juanma, Nati, Puri, Jorge, Mari Angustias, Elisa, De La Torre, Mari Carmen, ñoño, Carmen, Belén, Ana Belén, Chiki, Laura, Manuel Pérez, entre muchos. Quisiera dar las gracias especialmente a Antonio Mota por su ayuda y colaboración con los cálculos computacionales que han hecho que esta Tesis sea un poco más atractiva.

Gracias a Javier Camino y Javier Ruiz, de la empresa Cavendish, y a Alegría y David, del Dpto. de Química Analítica, por su colaboración en la resolución de los subproductos de degradación. También, agradecer a José Dobado, Rafa Robles y Juan Moliz su asesoramiento e inestimable ayuda.

Muchas gracias a Cristina y Juan Ángel, de 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: Alegría, David, Alfonso, Silvia, María, Rocío, Ana, Ángel, Antonio, Patricia, Jordi, entre otros muchos. Ha sido un placer cruzar una sonrisa con vosotros cada día.

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

Gracias a mi compi Pepe Méndez, el mejor compañero de batallas, que me ha resuelto infinidad de problemas en un plis-plás y, por supuesto, a África y Luter. Como no, a Jesús, motrileño tenía que ser, por su gran amistad. Gracias por vuestros consejos y vuestro cariño.

Mil gracias a mi Carlita. Gracias por hacer que los días más duros fuesen más llevaderos con tu música chilena, tus risas y tu especial compañía. A mis buenos amigos Manwell y David, mis "frikis" preferidos. Sois una parte importante de esta Tesis.

No me puedo olvidar de mis comienzos en el Dpto. de Toxicología y Medicina Legal, empezando por Esperanza, Olga, Ester Leno, María Jesús, María lacatalana, Antonio, Alicia, Luccio y muchos más... Y el más importante de todos ellos, mi gran amigo Javi, que siempre nos hace ver lo apasionante que puede llegar a ser nuestro trabajo.

Gracias también a mis grandes amigos: Juanma, Carton, Vjamon, Galindo's family, Helenovich, Truchi y Boro. Para Migue y Steph no me quedan más "thanks" que dar así que, directamente les quiero. Agradecerles a Inma y a Migue su apoyo desde los inicios, sin ellos el resultado hubiera sido cualquier otro.

A Natalia le *quiero* agradecer que haya sido tan paciente y que haya estado siempre a mi lado. Gracias por tu apoyo, tu cariño y tus consejos. Todo ha sido gracias a ti.

A mi Familia, a mis Padres, a los cuales les dedico esta Tesis con todo mi cariño.

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral ha sido financiado gracias al MEC y Fondos Feder mediante el proyecto CTQ2007-67792-C02-01/PPQ.

CONTENIDO Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

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 fármacos como contaminantes emergentes. A continuación, se analizan los distintos tratamientos existentes para la eliminación de antibióticos de las aguas, centrandó este estudio en el uso del carbón activado y en las tecnologías basadas en los Procesos Avanzados de Oxidación; además, se incluye una amplia revisión bibliográfica acerca de estos tratamientos. Al final del Capítulo, se exponen los objetivos de la Tesis.

En el **segundo Capítulo** se estudia el comportamiento de tres carbones activados de diferentes características texturales y químicas en los procesos de adsorción de nitroimidazoles. Concretamente, en este Capítulo, se estudia la cinética del proceso de adsorción. En este estudio, se ha aplicado, entre otros, un modelo difusional que describe la cinética del proceso y establece los parámetros que gobiernan la velocidad de adsorción de estos compuestos. Los resultados obtenidos serán de gran importancia para el posterior empleo de carbones activados en procesos de tratamiento de aguas reales que presenten este tipo de contaminantes.

En el **tercer Capítulo** se continúa con el estudio de los procesos de adsorción de los nitroimidazoles, tanto en régimen estático como en dinámico, en aguas ultrapuras, superficiales, subterráneas y residuales urbanas. En este Capítulo 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 los nitroimidazoles. Así, en este Capítulo se analiza la efectividad del ozono y de las tecnologías basadas en el uso simultáneo de ozono y carbón activado en la eliminación de los nitroimidazoles, tanto en régimen estático como en dinámico.

El **Capítulo 5** abarca el estudio de la eficiencia de la radiación UV en la fotodegradación directa e indirecta de los nitroimidazoles. 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 los nitroimidazoles.

El **Capítulo 6** se centra en el uso de la radiación gamma como Proceso Avanzado de Oxidación/Reducción para la eliminación de nitroimidazoles 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:

- M. Sánchez-Polo, G. Prados-Joya, J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, J. López-Peñalver, C. Gómez Merlo de la Fuente. Eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas por adsorción en carbón activado y degradación con ozono. *INDUSTRIA FARMACÉUTICA*, 136, 46-56 (2007).
- M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo. Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system. *WATER RESEARCH*, 42, 4163-4171 (2008).
- J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, 170, 298-305 (2009).
- M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla. Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment. *WATER RESEARCH*, 43, 4028-4036 (2009).
- J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo. Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, 174, 880-886 (2010).

- J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, J.J. López-Peñalver, M.I. Bautista-Toledo. Removal of nitroimidazole antibiotics from water by advanced oxidation processes. TRENDS IN CHEMICAL ENGINEERING. Aceptado para su publicación (En prensa).

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

- 1^{er} Congreso Andaluz de Desarrollo Sostenible y 5^o Congreso Andaluz de Ciencias Ambientales (AMBIENTALIA: EL AGUA) Granada, Abril de 2006.
- The International Conference on Carbon and NanoteC'06. Aberdeen, Scotland, Julio de 2006.
- 12^a Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica y 6^a Reunión Científica Plenaria de Química de Estado Sólido (QIES-06). Barcelona, Septiembre de 2006.
- IX Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC'07). Teruel, Octubre de 2007.
- Ozone & Related Oxidants (IOA-EA₃G). Bruselas, Bélgica, Mayo de 2008.
- The annual 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 Environmental Protection (CESEP'09). Málaga, Octubre de 2009.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1. EL AGUA	27
2. CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS	29
3. CONTAMINANTES EMERGENTES. FÁRMACOS	31
3.1. Fármacos en las aguas	31
3.1.1. Clasificación de fármacos	33
3.1.2. Detección de fármacos en las aguas	35
3.2. Antibióticos en las aguas	40
3.3. Nitroimidazoles en las aguas	43
4. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS EN LA ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS	45
4.1. Sistemas convencionales	45
4.2. Adsorción sobre carbón activado	51
4.2.1. Textura porosa de los carbones activados	52
4.2.2. Química superficial de los carbones activados	53
4.2.3. Uso del carbón activado como agente depurador de las aguas	55
4.2.4. Adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado en fase acuosa	56
4.2.5. Adsorción de fármacos sobre carbón activado en fase acuosa	57
4.3. Tecnologías basadas en los procesos avanzados de oxidación para la eliminación de fármacos	60
4.3.1. Procesos avanzados de oxidación basados en el ozono	61
4.3.1.1. <i>Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)</i>	61
4.3.1.2. <i>Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)</i>	62
4.3.1.3. <i>Ozonización catalítica</i>	72
4.3.2. Procesos avanzados de oxidación basados en la radiación UV	76
4.3.3. Procesos avanzados de oxidación basados en la radiación gamma	84
5. OBJETIVOS DEL TRABAJO DESARROLLADO EN LA PRESENTE TESIS DOCTORAL	89
6. BIBLIOGRAFÍA	91

CAPÍTULO II. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE LOS NITROIMIDAZOLES SOBRE CARBÓN ACTIVADO

1. INTRODUCCIÓN	111
2. EXPERIMENTAL	111
2.1. Preparación y caracterización de los carbones activados	111
2.1.1. Adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K	112
2.1.2. Porosimetría de mercurio	115

2.1.3. Determinación de densidades	116
2.1.4. Determinación del pH del punto de carga cero	116
2.1.5. Caracterización de grupos ácidos y básicos superficiales	117
2.1.6. Calorimetría de inmersión	117
2.2. Nitroimidazoles	117
2.2.1. Características y propiedades de los nitroimidazoles	118
2.2.2. Diagrama de distribución de especies de los nitroimidazoles	119
2.2.3. Determinación de los nitroimidazoles	120
2.3. Cinéticas de adsorción	120
2.4. Modelos cinéticos y difusionales	120
2.4.1. Modelos cinéticos de primer y segundo orden	121
2.4.2. Modelo difusional	122
2.4.2.1. <i>Transporte externo de masa</i>	122
2.4.2.2. <i>Modelo general de difusión</i>	123
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	126
3.1. Caracterización de los carbones activados	126
3.1.1. Caracterización textural	126
3.1.2. Caracterización química	128
3.2. Cinéticas de adsorción	130
3.2.1. Modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden	133
3.2.2. Modelo cinético basado en el transporte externo de masa	140
3.2.3. Modelo general de difusión	141
4. CONCLUSIONES	147
5. BIBLIOGRAFÍA	149
ANEXO	153

CAPÍTULO III. ADSORCIÓN-BIOADSORCIÓN DE NITROIMIDAZOLES SOBRE CARBONES ACTIVADOS

1. INTRODUCCIÓN	161
2. EXPERIMENTAL	162
2.1. Isotermas de adsorción	162
2.2. Modelos de isotermas de adsorción	162
2.3. Influencia de la naturaleza química de la disolución	164
2.4. Bioadsorción de nitroimidazoles	165
2.5. Adsorción de nitroimidazoles en régimen dinámico	165
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	166
3.1. Procesos de adsorción de los nitroimidazoles	166

3.2. Influencia del pH del medio en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles	172
3.3. Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles	173
3.4. Influencia de la presencia de microorganismos en el proceso de adsorción de nitroimidazoles (bioadsorción)	174
3.5. Adsorción de TNZ sobre carbón activado en régimen dinámico. Influencia de las características químicas del agua	177
4. CONCLUSIONES	180
5. BIBLIOGRAFÍA	182

CAPÍTULO IV. ELIMINACIÓN DE NITROIMIDAZOLES DE LAS AGUAS MEDIANTE SISTEMAS BASADOS EN EL USO DEL OZONO

1. INTRODUCCIÓN	187
2. EXPERIMENTAL	188
2.1. Reactivos	188
2.2. Sistema experimental de ozonización en modo semi-continuo	189
2.2.1. Ozonización de nitroimidazoles. Determinación de la constante de velocidad ozonización directa	189
2.2.2. Determinación de la constante de velocidad radicalaria	190
2.3. Dispositivo experimental del sistema O ₃ /carbón activado en modo continuo	191
2.4. Recolección y caracterización de aguas	192
2.5. Métodos analíticos	192
2.5.1. Determinación de la concentración de ozono	192
2.5.2. Determinación de la concentración de nitroimidazol	193
2.5.3. Determinación de la concentración de p-clorobenzoato sódico	193
2.5.4. Determinación de la concentración de carbono orgánico total	194
2.5.5. Identificación de los subproductos de degradación de los nitroimidazoles	194
2.5.6. Determinación de la toxicidad de los subproductos de degradación	195
2.5.7. Cálculo computacional	195
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	195
3.1 Ozonización de nitroimidazoles	195
3.1.1. Constante de velocidad de reacción directa y radicalaria. Influencia del pH de la disolución	195
3.1.2. Evolución de la toxicidad y del carbono orgánico total	198
3.1.3. Subproductos de la ozonización de MNZ y mecanismo de reacción	199
3.1.4. Ozonización de nitroimidazoles en presencia de carbón activado. Influencia de la composición química del agua	207

3.2. Eliminación de nitroimidazoles mediante el sistema O₃/carbón activado en modo continuo	211
3.2.1. Influencia de la composición química del agua en el sistema O ₃ /carbón activado operando en modo continuo	215
4. CONCLUSIONES	220
5. BIBLIOGRAFÍA	222
 ANEXO	 227

CAPÍTULO V. ELIMINACIÓN DE NITROIMIDAZOLES DE LAS AGUAS MEDIANTE EL USO DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

1. INTRODUCCIÓN	237
2. EXPERIMENTAL	240
2.1. Reactivos	240
2.2. Dispositivo experimental de irradiación UV	241
2.3. Recolección y caracterización de aguas	242
2.4. Métodos analíticos	242
2.4.1. Determinación de la concentración de nitroimidazol	242
2.4.2. Determinación de la concentración de atrazina	242
2.4.3. Determinación de la concentración de carbono orgánico total	243
2.4.4. Determinación de la toxicidad	243
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	243
3.1. Fotodegradación directa de nitroimidazoles	243
3.1.1. Rendimientos cuánticos. Evolución de la concentración del carbono orgánico total y de la toxicidad	243
3.1.2. Influencia de la concentración de nitroimidazol	247
3.1.3. Influencia del pH de la disolución	249
3.1.4. Influencia de la presencia de materia orgánica natural	252
3.2. Aplicabilidad de la radiación UV en la degradación de nitroimidazoles en aguas de distinta composición química	257
3.3. Fotodegradación indirecta de nitroimidazoles	260
3.3.1. Fotooxidación sensibilizada. Influencia del tipo y concentración de fotosensibilizador	260
3.3.2. Fotooxidación en presencia de fotoiniciadores de radicales. Peróxido de hidrógeno	267
4. CONCLUSIONES	270
5. BIBLIOGRAFÍA	273

CAPÍTULO VI. ELIMINACIÓN DE NITROIMIDAZOLES DE LAS AGUAS MEDIANTE EL USO DE RADIACIÓN GAMMA

1. INTRODUCCIÓN	279
2. EXPERIMENTAL	280
2.1. Reactivos	280
2.2. Dispositivo experimental de irradiación gamma	280
2.3. Recolección y caracterización de aguas	280
2.4. Determinación del parámetro G	281
2.5. Determinación de los valores $D_{0.5}$ y $D_{0.9}$	281
2.6. Métodos analíticos	282
2.6.1. Determinación de la concentración de nitroimidazol	282
2.6.2. Determinación de la concentración de carbono orgánico total	282
2.6.3. Determinación de la toxicidad	282
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	282
3.1. Degradación de nitroimidazoles mediante radiación gamma	282
3.2. Influencia de las distintas variables operacionales en el proceso de irradiación gamma de nitroimidazoles	287
3.2.1. Influencia de la concentración de nitroimidazol	287
3.2.2. Influencia del pH del medio	289
3.2.3. Influencia de la presencia de H_2O_2 , terbutanol (t-BuOH) o tiourea en la velocidad de degradación de metronidazol	290
3.3. Eliminación de metronidazol de las aguas reales mediante el uso de la radiación gamma. Influencia de la composición química del agua	293
4. CONCLUSIONES	298
5. BIBLIOGRAFÍA	299
<u>ARTÍCULOS PUBLICADOS HASTA LA FECHA</u>	301

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. EL AGUA

“No hay vida sin agua. Es un tesoro indispensable para toda actividad humana.”

Artículo 1º. Carta Europea del Agua, 1968

El agua, esta pequeña y misteriosa molécula, es el compuesto químico más importante para la existencia de la vida en nuestro planeta. Una imagen desde el espacio nos muestra que la Tierra es el “planeta del agua”. Más del 70% de la superficie terrestre está ocupada por la hidrosfera, de cuya existencia han dependido y dependen la vida y la morfología de nuestro planeta. El agua es el medio biológico en el que se desarrolla la vida, el disolvente omnipresente en las células, sin ella, las células no pueden realizar los procesos vitales y cualquier organismo muere en unos pocos días. Por otra parte, el agua, aloja en su seno a una gran variedad de ecosistemas, su calidad va a depender de la capacidad para sustentar especies biológicas y los procesos bioquímicos asociados.

El agua, además, interviene en una de las reacciones químicas más importantes que tiene lugar en la superficie terrestre, la fotosíntesis, que es la base de la vida en la Tierra. Por otro lado, el agua es un compuesto químico imprescindible en cualquier actividad antropogénica, y, también, el más versátil, lo que la convierte en uno de los recursos esenciales de la naturaleza. De hecho, es el recurso natural más abundante del planeta y determina las condiciones socio-económicas en las que se desarrolla la vida de los pueblos. Se estima que el volumen de agua en el mundo es, aproximadamente, de 1.385 millones de km³, de ella, el 97'3 % es agua salada que se encuentra en mares y océanos, el 2'7% restante es agua dulce, y de ésta, el 2'04% está almacenada en forma hielo en los casquetes polares y en los glaciares, y una cantidad no superior al 0'7 % del agua total que existe en la Tierra, representa el porcentaje de agua que es directamente aprovechable por el hombre, y corresponde al agua superficial y subterránea [1].

Este bajo porcentaje de agua dulce nos indica que es un bien escaso que, por desgracia, se contamina y degrada con extraordinaria facilidad, ya sea por causas naturales o debido a actividades antropogénicas, dada su gran capacidad disolvente, que le va a permitir disolver y transportar una gran variedad de sustancias. Sin

embargo, este porcentaje no está distribuido equitativamente en nuestro planeta. La pluviosidad es mayor en unos continentes que en otros y las variaciones dentro de un mismo continente son muy grandes. En muchas zonas del planeta los acuíferos están casi agotados y las reservas locales son insuficientes. Por ello, una gran parte de la población mundial carece de la cantidad de agua necesaria para satisfacer sus necesidades personales.

Afortunadamente, este bien escaso no está permanentemente apresado en un reservorio, sino que se mueve de unos reservorios naturales a otros mediante un proceso cíclico natural, conocido con el nombre de Ciclo Hidrológico o Ciclo del agua, mediante el cual, tras una serie de evaporación y/o evapotranspiración seguida de la condensación y posterior precipitación aseguran el continuo abastecimiento de agua y hacen que esta sea un recurso renovable.

Se sabe que el agua gira en su ciclo hidrológico, auténtica corriente sanguínea de la biosfera, el problema es que, aún, se desconoce realmente como funciona el ciclo del agua; por ello, es necesaria una mayor comprensión y conocimiento del mismo, para poder hacer frente a este desafío. Así, por ejemplo, los alimentos están compuestos, en su mayor parte, de agua y, con el auge del comercio internacional, muchas naciones agrícolas y ganaderas están exportando sus reservas hídricas. Se calcula que una quinta parte del agua dulce útil se transporta de un país a otro en forma de alimentos.

El agua en la naturaleza dista mucho de ser pura, ya que, en su recorrido a través del Ciclo Hidrológico, va adquiriendo una determinada composición química como consecuencia de su gran capacidad disolvente; por lo que, en su desplazamiento por los distintos ecosistemas, su composición química varía y se va enriqueciendo en compuestos volátiles, inorgánicos, orgánicos, materia orgánica, y microorganismos, debido a su acción disolvente y erosiva. El agua natural, por lo tanto, llevará una gran cantidad de especies químicas en disolución, así como, en suspensión o en estado coloidal. Algunas de estas especies químicas son necesarias para los seres vivos y otras, en cambio, no lo son, e incluso pueden ser tóxicas.

2. CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS

“Contaminar el agua es atender contra la vida humana y la de todos los seres vivos que de ella dependen”

Artículo 3º. Carta Europea del Agua, 1968

La contaminación del agua es definida por algunos organismos internacionales:

Carta Europea del Agua, Consejo de Europa (1968)

“La contaminación consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural”

C.E.E. de las Naciones Unidas (1961)

“Un agua está contaminada cuando se ve alterada en su composición o estado, directa o indirectamente, como consecuencia de la actividad humana, de tal modo que quede menos apta para uno o todos los usos a que va destinada, para los que sería apta en su calidad natural”

En ambas definiciones, merece la pena subrayar que cuando se habla de contaminación se hace referencia a: i) la calidad o composición natural del agua, no al agua pura, ii) se considera contaminación la provocada por actividades humanas, iii) la contaminación es función del uso o destino de la misma.

Los contaminantes que se encuentran en el agua pueden clasificarse de muy diversas formas atendiendo a su:

- **Naturaleza física, química o biológica:** Calor, compuestos químicos inorgánicos, compuestos químicos orgánicos, bionutrientes y microorganismos.
- **Origen de los contaminantes:** Urbano, industrial, agrario y farmacológico.

- **Efectos sobre los seres vivos y/o medioambiente:** Efectos tóxicos o bioacumulativos (cancerígeno, mutagénico, teratogénico, etc.), efectos de carácter ecológico y efectos de carácter mixto tóxico-ecológico.

Antiguamente, los únicos contaminantes tóxicos y peligrosos del agua eran las bacterias y virus que causaban enfermedades transmitidas por el agua, tales como el cólera y la peste. Hoy día, los tratamientos de cloración de las aguas han eliminado ampliamente dichas enfermedades. Sin embargo, en muchas zonas del planeta, el agua sigue estando contaminada y su consumo es un problema constante, especialmente en los países en vías de desarrollo, en donde, las enfermedades originadas por una mala calidad del agua potable siguen constituyendo un azote para el hombre.

Esta situación de crisis que viven los países en vías de desarrollo parecía no afectar a los países industrializados, convencidos de que el agua pura no les faltaría nunca porque gozaban de un clima húmedo, disponían de agua abundante y de una calidad fuera de toda sospecha. Actualmente, esta seguridad ha empezado a estar cuestionada, sobre todo, debido a la creciente contaminación industrial, agrícola y urbana. Aunque nuestra crisis del agua no tiene, en absoluto, la gravedad de una crisis de las que paralizan al tercer mundo, sería peligroso subestimarla. Grandes ríos están contaminados y desde el jabón hasta la cafeína, pasando por restos de detergentes e incluso cantidades inesperadas de todo tipo de fármacos se encuentran disueltos en sus aguas, y, además, por otro lado, la desertización avanza constantemente, incluso en Europa. Todo esto pone de manifiesto la fragilidad y vulnerabilidad de este compuesto, el agua, esencial para la vida en nuestro planeta.

Las causas de la contaminación son muy variadas, si bien cabe destacar, entre otras, el elevado nivel tecnológico de los países industrializados y el desplazamiento de la población a zonas urbanas. Concretamente, en el año 2007 la población urbana mundial superó a la rural. En la actualidad, más de 3.300 millones de personas viven en las ciudades y esta cifra continúa creciendo [2].

El control de la contaminación del agua producida por las actividades industriales comenzó con la aprobación por el Congreso de los Estados Unidos de la enmienda de 1972 a la “Federal Water Pollution Control Act”, que estableció un sistema nacional de descarga y eliminación de contaminantes. Las enmiendas de 1977 y 1987, conocidas

como “Clean Water Act” y “Water Quality Act”, completan la regulación legal norteamericana. La tendencia en Europa y, por tanto en España, especialmente tras la promulgación de la Ley 16/2002 de prevención y control integrado de la contaminación, es reducir el vertido de algunos contaminantes específicos y emplear sistemas avanzados de tratamiento de aguas residuales “in situ”. Entre las principales sustancias contaminantes, de acuerdo a la citada ley 16/2002, que se tomarán obligatoriamente en consideración para fijar valores límite de emisiones a las aguas, se encuentran:

- Compuestos órgano-halogenados y sustancias que puedan generarlos en el medio acuático.
- Sustancias cuyas propiedades cancerígenas o mutagénicas puedan afectar a la reproducción de organismos vivos en el medio acuático.
- Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
- Cianuros.
- Biocidas y productos fitosanitarios.
- Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (computables mediante parámetros tales como DBO, DQO).

3. CONTAMINANTES EMERGENTES. FÁRMACOS

“El agua no es inagotable. Es necesario conservarla, controlarla y, si es posible, aumentar su cantidad”

Artículo 2º. Carta Europea del Agua, 1968

3.1. Fármacos en las aguas

El crecimiento de la economía mundial y el desplazamiento de la población a las ciudades, ha creado nuevos hábitos de cuidado personal en nuestra sociedad, que están generando una serie de nuevos contaminantes emergentes, de los cuales, se desconocen los efectos potenciales, tanto sobre el medioambiente como sobre la salud humana, a medio o largo plazo, y sobre los que no existe una regulación legal,

que determine las concentraciones máximas admisibles de los mismos en el medioambiente [3-5].

Estos nuevos contaminantes químicos se conocen actualmente como “Pharmaceuticals and Personal Care Products” (PPCPs). En 1999, C. G. Daughton y T. A. Ternes [6] definieron los PPCPs en una publicación especial “*Environmental Health Perspectives*” en un intento de reunir toda la documentación conocida sobre la presencia de fármacos y productos de higiene personal en el medioambiente. En este artículo queda recogido de forma resumida una lista bastante completa de los PPCPs, con su nombre químico, estructura, algunos datos representativos de su uso/origen, acción fisiológica y efectos medioambientales.

Los PPCPs se refieren, en general, a un gran número de compuestos químicos de naturaleza orgánica, ampliamente consumidos por la sociedad moderna, y que incluyen: cosméticos (cremas, perfumes, maquillajes), productos de uso doméstico (desengrasantes, limpia cristales, detergentes) y, principalmente, productos farmacéuticos de muy diversa índole que son utilizados en el tratamiento y prevención de las enfermedades en seres humanos y en animales [6].

Estos contaminantes emergentes están presentes en las aguas desde hace décadas, pero es ahora, en la actualidad, cuando se han empezado a cuantificar sus niveles en el medioambiente, reconociéndose como contaminantes potencialmente peligrosos que pueden producir daños en los ecosistemas [7,8]. A esto ha contribuido, especialmente, el desarrollo de nuevas técnicas analíticas como son, entre otras, la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) y el tándem MS (MS^2), o LC- MS^2 , que permiten determinar concentraciones muy bajas de estos compuestos, del orden de partes por billón y partes por trillón ($\mu\text{g-ng/L}$), en matrices muy complejas como son las muestras medioambientales, tanto en estado líquido como sólido [9-11], en aguas residuales [12-14], y aguas superficiales y subterráneas [15,16].

El desarrollo de nuevos métodos analíticos ha permitido detectar y cuantificar, aproximadamente, unos 3000 compuestos químicos diferentes, biológicamente activos, presentes en el medioambiente [17]. Esto justifica la aparición de un gran número de artículos científicos en el ámbito de la Química Analítica en los últimos años, encaminados a optimizar y validar los métodos de preparación de muestras

ambientales para su posterior análisis. La determinación de estos microcontaminantes en los diferentes reservorios va a permitir explicar su comportamiento en el medioambiente y la ruta seguida por algunos de ellos [11].

La presencia de PPCPs en las aguas puede ser debida a actividades humanas de higiene personal, residuos de la industria farmacéutica, residuos hospitalarios, productos farmacéuticos utilizados con fines terapéuticos y lixiviados de vertederos, entre otros. Aproximadamente, miles de toneladas de fármacos se liberan en el agua anualmente, lo cual es similar a la cantidad de fertilizantes utilizados por la industria agrícola. Se ha estimado que existen unos 6 millones de PPCPs comercialmente disponibles en todo el mundo y que el uso de compuestos farmacéuticos se está incrementando en un 3-4 % en peso cada año [18].

La gran escalada de medicamentos consumidos y la desconcertante variedad y cantidad de productos de higiene personal han dado lugar a la fabricación de decenas de miles de nuevas y complejas sustancias químicas, que entran al medioambiente en grandes cantidades, y de las que se desconoce, incluso, su comportamiento químico y, mucho más, su impacto ambiental. Por ello, una nueva preocupación ambiental y de salud pública ha surgido en la comunidad científica de todo el mundo, debido a la presencia de PPCPs en el medioambiente. Esta preocupación se ha materializado en el gran esfuerzo que está haciendo la comunidad científica para investigar este problema e intentar paliar sus efectos; prueba de ello es la publicación, en los últimos años, de numerosos artículos y revisiones bibliográficas [6,19-21].

3.1.1. Clasificación de fármacos

Los productos farmacéuticos pueden ser clasificados de varias maneras, según su estructura química, su tipo de acción o su espectro de actividad [22].

En 1996, la Organización Mundial de la Salud (OMS) adoptó el sistema de clasificación ATC (Anatomical Therapeutic Chemical Classification System) como estándar internacional para el desarrollo de estudios de utilización de medicamentos, para lo que creó el Grupo Internacional de Trabajo de la OMS para la Metodología de Estadísticas de Medicamentos, como grupo de asesoramiento y apoyo metodológico, correspondiendo al Centro Colaborador de la OMS en Oslo (Noruega) la actualización

permanente anual del sistema de clasificación ATC, siguiendo el criterio establecido por el Grupo de Trabajo.

La siguiente lista recoge la clasificación de los fármacos atendiendo a su acción farmacológica y/o usos terapéuticos.

Principios activos clasificados según ATC:

- A. TRACTO ALIMENTARIO Y METABOLISMO
- B. SANGRE Y ÓRGANOS HEMATOPOYÉTICOS
- C. SISTEMA CARDIOVASCULAR
- D. DERMATOLÓGICOS
- G. SISTEMA GENITOURINARIO Y HORMONAS SEXUALES
- H. PREPARADOS HORMONALES SISTÉMICOS, EXCLUYENDO HORMONAS SEXUALES E INSULINAS
- J. ANTI-INFECCIOSOS PARA USO SISTÉMICO
- L. ANTINEOPLÁSICOS E INMUNOMODULADORES
- M. SISTEMA MUSCULOESQUELÉTICO
- N. SISTEMA NERVIOSO
- P. ANTIPARASITARIOS, INSECTICIDAS Y REPELENTES
- R. SISTEMA RESPIRATORIO
- S. ÓRGANOS DE LOS SENTIDOS
- V. VARIOS
- W. COSMÉTICOS
- X. ALIMENTOS Y DIETÉTICOS
- Y. PRODUCTOS SANITARIOS

Dentro de las sustancias farmacológicamente activas que se detectan en las aguas, pueden considerarse como más representativos los siguientes grupos terapéuticos:

- Anti-inflamatorios y analgésicos. Dentro de este grupo, los compuestos más empleados son el paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno y diclofenaco.
- Antidepresivos. Los más frecuentes son las benzodiazepinas.
- Antiepilépticos. El más común es la carbamazepina.
- Antilipemiantes. Se aplican, fundamentalmente, para bajar los niveles de colesterol en sangre en personas con arterioesclerosis. Los fármacos más frecuentes son los fibratos.
- β-bloqueantes. Los más utilizados son el atenolol, propranolol y metoprolol, entre otros.

- Antiulcerosos y antihistamínicos. Comúnmente, se emplean la ranitidina y la famotidina, entre otros.
- Antibióticos. Entre los más importantes se encuentran las tetraciclinas, macrólidos, β -lactámicos, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol y derivados imidazólicos.
- Otras sustancias. cocaína, barbitúricos, metadona, anfetaminas opiáceos, heroína y otros narcóticos.

3.1.2. Detección de fármacos en las aguas

La contaminación producida por productos farmacéuticos en aguas superficiales y subterráneas ha sido reconocida por muchos países como un problema medioambiental que ha conducido a un área de estudio denominada PIE (Pharmaceuticals in the Environment). La industria farmacéutica les denomina APIs (Active Pharmaceutical Ingredients) para indicar que son activos farmacológicamente, resistentes a la degradación, altamente persistentes en el medio acuático y, potencialmente, pueden producir efectos adversos en los organismos acuáticos, así como un impacto negativo en la salud humana.

Los fármacos son un grupo de sustancias químicas que tienen propiedades terapéuticas. La mayoría de ellos son compuestos orgánicos de masa molecular por encima de 500 daltons [23,24]. Estos compuestos presentan una serie de características que los hacen diferentes a los contaminantes químicos industriales convencionales, como son:

- Las sustancias farmacológicamente activas incluyen compuestos formados por moléculas grandes y químicamente complejas, pero muy diferentes en peso molecular, estructura, funcionalidad y forma.
- Son moléculas polares y tienen más de un grupo ionizable. El grado de ionización y sus propiedades dependen del pH del medio. Son moderadamente solubles en agua y, por lo tanto, lipofílicas.
- La persistencia en el medioambiente puede ser mayor de un año para fármacos como la eritromicina, ciclofosfamida, naproxeno, sulfametoxazol, y de varios años

para otros, como el ácido clofíbrico, que puede acumularse alcanzando niveles biológicamente activos.

- Después de su administración, las moléculas son absorbidas, distribuidas y, además, sujetas a reacciones metabólicas donde la estructura química de la molécula activa puede ser modificada.

El fármaco, una vez administrado, puede ser excretado sin sufrir ninguna transformación, o bien puede ser metabolizado mediante reacciones bioquímicas, cuyo mecanismo consta de dos fases importantes: (i) Fase I, donde ocurren reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, alquilación y (ii) Fase II, donde se forman conjugados de glucurónidos o sulfatos que son excretados, en forma de derivados más polares e hidrofílicos, por la orina o la bilis, como un metabolito o una mezcla de muchos metabolitos [3,25-27].

La forma en que se incorporan estos compuestos al ambiente son dos, una evitable, que es la incorporación de los medicamentos a las basuras normales, con la consiguiente contaminación. Esto en España, afortunadamente, se está paliando gracias a la recogida selectiva de restos de medicinas que hacen las farmacias. La segunda vía, más complicada, y de momento inevitable, es la incorporación que se hace, después de su consumo por los animales o por el hombre, a través de las heces o la orina.

En la Figura I.1 se muestran las distintas rutas posibles de entrada de los compuestos farmacéuticos, y otros productos de higiene personal, en las aguas. Después de su liberalización en los sistemas de alcantarillado, terminan en las plantas de tratamiento de aguas residuales y, finalmente, en los sistemas acuáticos, en donde se han detectado una amplia variedad de estos compuestos y sus metabolitos [27-31], originando una mezcla compleja de compuestos que pueden tener efectos sinérgicos. Algunos de estos compuestos son más bioactivos que el precursor metabólico.

Los fármacos utilizados en medicina veterinaria son excretados al suelo, o directamente a las aguas superficiales, sin pasar por las plantas depuradoras, por lo que su control y seguimiento, una vez liberados, son mucho más difíciles. Por ello, el suelo puede actuar como una fuente de contaminación del medio acuático [32], ya que

la mayoría de estos compuestos y sus metabolitos son solubles en agua, en donde, alrededor de un 90 % de la dosis suministrada es excretada por la orina y hasta el 75 %, por las heces de los animales [33]. Por otro lado, en la ganadería intensiva, estos medicamentos son susceptibles de entrar al medioambiente indirectamente a través de la aplicación de estiércol y purinas como fertilizantes y pasar a través de la cadena trófica al hombre. Los medicamentos utilizados en las piscifactorías son liberados directamente a las aguas superficiales [34].

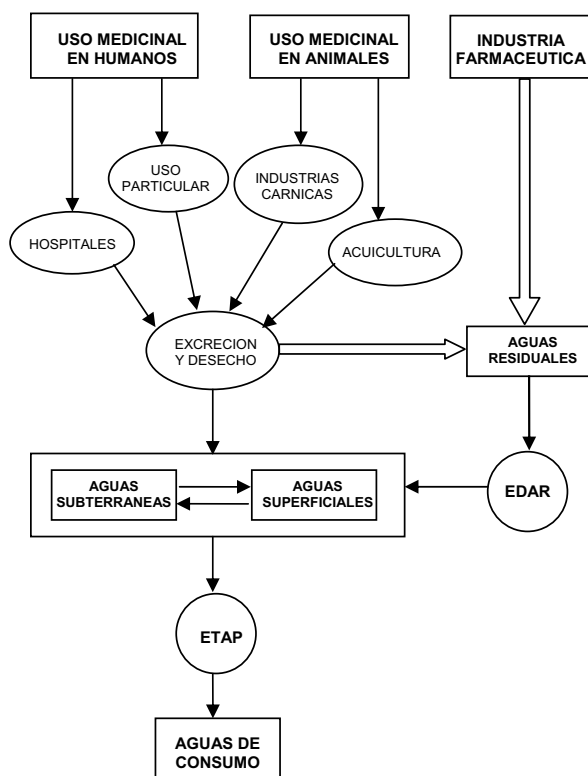


Figura I.1. Ruta y origen de los compuestos farmacéuticos en las aguas.

Por desgracia, como se observa en la Figura I.1, algunos de estos fármacos no son completamente eliminados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) [34-38]. 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% [39-41].

Los fármacos encontrados con mayor frecuencia en los efluentes de las plantas de tratamiento son: antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, anti-inflamatorios, antipiréticos, beta-bloqueantes, antilipemiantes, tranquilizantes y estimulantes. Estos fármacos terminan en las aguas superficiales y aguas subterráneas de muchos países como Alemania [35,42-44], Holanda [45], Suiza [31], Italia [46], España [47,48], Estados Unidos [29,49], Canadá [36,50] y Brasil [36]. Concretamente, en España, en el río Ebro, se ha identificado la presencia de unos 20 medicamentos en los 18 puntos de muestreo estudiados. Las concentraciones de fármacos detectadas en este río son similares al nivel medio europeo [9].

En la Tabla I.1, se recogen las concentraciones máximas de fármacos detectadas en aguas superficiales por diferentes autores entre los años 1999 y 2004.

Una serie de estudios han identificado la presencia de estos compuestos farmacéuticos en aguas potables [39,53,54]. La gama de contaminantes encontrados es asombrosa; así, algunos investigadores alemanes [26,55,56] han encontrado hasta 60 compuestos diferentes en el agua potable de Berlín. En un amplio y reciente estudio, de 28 estaciones de muestreo, llevado a cabo por la Associated Press en Estados Unidos [57], se pone de manifiesto la presencia de trazas de medicamentos en el agua potable que se suministra a 24 grandes ciudades, entre las que se encuentran Filadelfia, Washington, Nueva York y San Francisco.

Tabla I.1. Concentraciones de fármacos detectadas en aguas superficiales (adaptación de [6,49,51])

Tipo de fármaco	Sustancia detectada	Concentración Máxima (ng/L)
Antibióticos	Cloranfenicol	355
	Clortetraciclina	690
	Ciprofloxacina	30
	Lincomicina	730
	Norfloxacina	120
	Metronidazol ⁽¹⁾	43000
	Oxitetraciclina	340
	Roxitromicina	180
	Sulfadimetoxina	60
	Sulfametacina	220
	Sulfametizol	130
	Sulfametoxazol	1900
	Tetraciclina	110
Trimetoprima	710	
Tilosina	280	
Antiácidos	Cimetidina	580
	Ranitidina	10
Anti-inflamatorios, analgésicos y antipiréticos	Codeína	1000
	Ac. acetilsalicílico	340
	Diclofenaco	1200
	Aminopirina	340
	Indometacina	200
	Ketoprofeno	120
	Naproxeno	390
	Fenazona	950
Ibuprofeno	3400	
Acetaminofeno	10000	
Antidiabéticos	Metformina	150
Antiepilépticos	Carbamazepina	1100
Antidepresivos	Fluoxetina	12
Antisépticos	Triclosan	150
Broncodilatadores	Clenbuterol	50
	Fenoterol	61
	Salbutanol	35
β-bloqueantes	Betaxolol	28
	Bisoprolol	2900
	Carazolol	110
	Metoprolol	2200
	Propranolol	590
Timolol	10	
Anticonceptivos	17a-Etinilestradiol	4.3
Antilipemiantes	Bezafibrato	3100
	Clofibrato	40
	Gemfibrozil	510

(1) Concentración detectada en diferentes aguas superficiales de Estocolmo, Suecia [52].

3.2. Antibióticos en las aguas

Los antibióticos son los fármacos más utilizados no sólo en el tratamiento de enfermedades en el hombre sino también en los animales; tan sólo en la Unión Europea se consumen anualmente 10.000 toneladas de estos fármacos [34], estimándose en 600 toneladas por año en Alemania y más de 300 toneladas anuales en Francia, Italia o España [4]. Alrededor de 23.000 toneladas son producidas cada año en Estados Unidos. Actualmente se dispone de una amplia variedad de estos fármacos, que pueden ser clasificados de varias maneras, según su estructura química, su tipo de acción o su espectro de actividad [22]. Así, de acuerdo con el sistema de clasificación de la OMS, en la siguiente lista se recoge la clasificación de los antibióticos atendiendo a su acción farmacológica y/o usos terapéuticos.

ANTIBACTERIANOS PARA USO SISTÉMICO:

- TETRACICLINAS
- ANFENICOLES
- ANTIBACTERIANOS BETALACTÁMICOS, PENICILINAS
- OTROS ANTIBACTERIANOS BETALACTÁMICOS
- SULFONAMIDAS Y TRIMETOPRIMA
- MACRÓLIDOS, LINCOSAMIDAS Y ESTREPTOGRAMINAS
- AMINOGLUCÓSIDOS ANTIBACTERIANOS
- QUINOLONAS ANTIBACTERIANAS
- ASOCIACIONES DE ANTIBACTERIANOS
- OTROS ANTIBACTERIANOS:
 - GLICOPÉPTIDOS ANTIBACTERIANOS
 - POLIMIXINAS
 - ESTEROIDES ANTIBACTERIANOS
 - DERIVADOS IMIDAZÓLICOS →
 - DERIVADOS DE NITROFURANO
 - OTROS ANTIBACTERIANOS

- METRONIDAZOL
 - DIMETRIDAZOL
 - RONIDAZOL
 - TINIDAZOL

Los antibióticos, como cualquier fármaco, una vez consumidos, parte de ellos son excretados. En general, entre un 40 a un 90% del compuesto puede ser excretado, pasando al medioambiente sin metabolizar [58], por lo que van a ser contaminantes persistentes y recalcitrantes en el medioambiente [59]. La cantidad total de antibióticos determinada en aguas residuales es en torno a 50 µg/L [5].

Una vez liberados en el medioambiente, los antibióticos serán transportados y distribuidos a los distintos reservorios. Una serie de factores, como las propiedades

fisicoquímicas de los compuestos y las características del medio receptor, afectará a su distribución y transporte. El grado en que un compuesto es transportado dependerá, principalmente, de la adsorción de estas sustancias por el suelo y los sedimentos de la planta de tratamiento [60-62].

Además de su uso con fines terapéuticos, los antibióticos se utilizan, también, como aditivo en los piensos para aves y peces [59]. Este hecho ha provocado la acumulación de estos fármacos en el organismo animal, en las aguas de las piscifactorías [21] y, sobre todo, en los efluentes procedentes de las industrias cárnicas [7]. Actualmente, la mayor preocupación de la comunidad científica se centra en la acumulación de estos fármacos en el medioambiente y en la aparición de cepas bacterianas resistentes a estos medicamentos, lo que puede hacerlos inservibles. En general, los seres humanos cada vez responden peor a los medicamentos y, además, los agentes que producen enfermedades mutan con mayor facilidad, lo que representa un creciente problema de salud pública [63]. La presencia de bacterias resistentes a los antibióticos ha sido detectada en diferentes ambientes. Así, se han hallado bacterias resistentes a los antibióticos en las aguas superficiales [63-65], en donde Goñi-Urizza y col. [66] encuentran una correlación entre la presencia de bacterias resistentes en los ríos y la entrada de agua procedente de las plantas de tratamiento urbanas.

Normalmente, los antibióticos más estudiados son los más persistentes en el medio acuático, entre ellos hay que citar a las sulfamidas, fluoroquinolonas y macrólidos [58]. Concretamente, los antibióticos de uso más común, como eritromicina, sulfametoxazol y sulfametazina, pueden persistir en el medioambiente más de un año, ya que la hidrólisis de macrólidos y sulfonamidas a pH neutro es muy baja. En cambio, el antibiótico β -lactan, que se hidroliza a pH ácidos o básicos, no ha sido detectado en el medio acuático a pesar de ser utilizado en gran cantidad.

En las aguas subterráneas, rara vez se encuentran antibióticos. En agua potable, las concentraciones de antibióticos encontradas son del orden de ng/L o μ g/L; estos niveles están muy por debajo de sus dosis terapéuticas y, por lo tanto, no suponen un riesgo directo en los seres humanos [49,67]. Sin embargo, los riesgos a través de otras vías de exposición, como la absorción de cultivos agrícolas por irrigación con aguas contaminadas y/o la acumulación a través de la cadena trófica, aún no se ha cuantificado y no se puede descartar por completo.

Los centros hospitalarios constituyen la fuente de entrada más importante de estos compuestos al medio acuático y, por lo tanto, donde va a existir una mayor acumulación de antibióticos y de cepas resistentes [68]; la mayoría de ellos descargan en el alcantarillado público y algunos de éstos drenan directamente a un cuerpo receptor sin ningún tratamiento, produciendo un fuerte impacto en la composición física, química y, principalmente, biológica de esta agua [69].

Actualmente, no hay suficiente información científica, y la que hay, a veces, es contradictoria, sobre los posibles efectos potenciales en la salud humana causados por la presencia de estos microcontaminantes, tanto en aguas superficiales como en agua potable [70-72]. Algunos estudios indican que las concentraciones en las que se encuentran estos fármacos en agua potable son tan bajas que no suponen riesgos apreciables para la salud humana [71,72]. Se sabe que hay algunas excepciones tales como los antibióticos, estrógenos, genotóxicos y antineoplásicos, que promueven la resistencia bacteriana, producen alteraciones en el sistema endocrino, presentan un alto potencial para producir alergias, o son compuestos bioacumulativos [73,74]. En general, los riesgos de exposición para los organismos acuáticos son mucho mayores que para los seres humanos, esto puede ser debido a que están sometidos a: i) exposición continua, ii) exposición multi-generacional, iii) concentraciones elevadas de contaminantes cuando se encuentran en aguas residuales.

Hay muchos antibióticos que, en concentraciones muy bajas, son perjudiciales para organismos acuáticos tales como algas y crustáceos, tanto en aguas dulces como marinas. La amoxicilina, que es un antibiótico de amplio espectro muy usado tanto en medicina humana como veterinaria, presenta toxicidad en algunas microalgas [75]. La presencia en las aguas de antibacterianos como las tetraciclinas y la eritromicina inhibe el crecimiento de cianobacterias y plantas acuáticas [76], y, en cambio, la presencia de ibuprofeno, un anti-inflamatorio, inhibe el crecimiento de cianobacterias y estimula el crecimiento de plantas acuáticas [77]. Por otro lado, cada año se filtran en el suelo y en el agua toneladas de restos de medicamentos que contaminan y matan a los microorganismos que enriquecen la tierra, lo que causa una disminución en la fertilidad de la misma [77,78].

3.3. Nitroimidazoles en las aguas

Los nitroimidazoles son los fármacos más utilizados para el tratamiento de infecciones causadas por bacterias anaeróbicas y protozoarias como son *Trichomonas vaginalis* y *Giardia lamblia* [79-81]. Estos compuestos son profármacos que se activan en el interior de las células y que, al reducir su grupo nitro, se transforman en una sustancia reactiva que interfiere en el transporte de electrones dando lugar a la fragmentación del ADN de la bacteria (Figura I.2) [82-85].

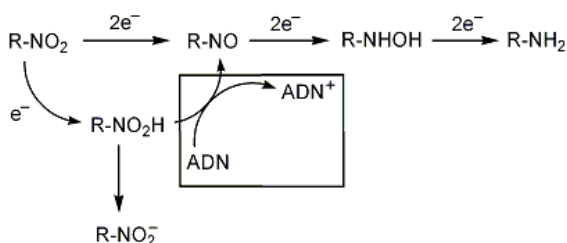


Figura I.2. Nitrorreducción de los nitroimidazoles en su interacción con el ADN.

Dentro del grupo de los nitroimidazoles, solamente los 5'-nitroimidazoles son útiles como antibacterianos y antiparasitarios [86]. Del amplio grupo de nitroimidazoles sintetizados por las industrias farmacéuticas, tan sólo Metronidazol, Tinidazol y Ornidazol se venden en España para uso humano, bajo distintos nombres comerciales como Flagyl o Metrogel. Estos nitroimidazoles tienen propiedades farmacocinéticas similares, se absorben muy bien por vía oral y su biodisponibilidad es en torno al 90% [87].

El Metronidazol (MNZ) es el más representativo y más utilizado de los nitroimidazoles. Así, es uno de los cien fármacos más recetados en EE.UU. [88] y uno de los diez medicamentos más administrados durante el embarazo [89]. Además, el Metronidazol es el único de los nitroimidazoles que está incluido en la lista de medicamentos esenciales de la OMS [90].

Entre el 6 y el 18 % de la dosis administrada de Metronidazol se excreta, tal cual, por la orina, el resto lo hace en forma de metabolitos hidroxilados (40%) y acetilados (15%), como se pone de manifiesto en la Figura I.3 [87].

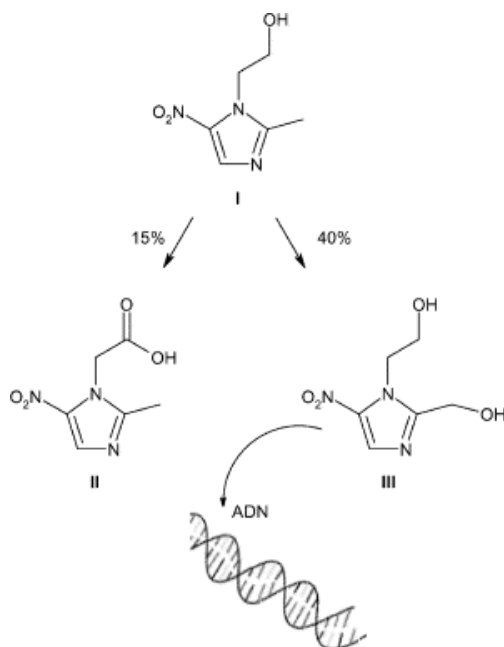


Figura I.3. Biotransformación del Metronidazol. El Metronidazol (I) es metabolizado en el hígado a su forma acetilada (II) e hidroxilada (III), siendo este último el que produce el daño en el ADN.

Además de su uso como antibiótico en seres humanos, los nitroimidazoles se utilizan, también, en veterinaria como aditivo en los piensos para aves y peces. Este hecho ha provocado la acumulación de estos fármacos en el organismo animal, en las aguas de las piscifactorías y, sobre todo, en los efluentes procedentes de las industrias cárnicas [21,51,68,91]. Entre los nitroimidazoles más usados en animales se encuentran el Dimetridazol y el Ronidazol.

En general, los nitroimidazoles muestran una elevada solubilidad en agua, una baja biodegradabilidad [5,20] y alta toxicidad [20,92], mostrando características mutagénicas y carcinogénicas [87,93-95]. Estas características hacen de los nitroimidazoles compuestos potencialmente peligrosos, ya que se muestran persistentes en el medio acuático permitiendo su bioacumulación. De acuerdo con la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, International Agency for Research on Cancer), existen suficientes evidencias para considerar el Metronidazol como sustancia potencialmente carcinogénica [96]. Por todos estos motivos, los

nitroimidazoles están considerados como microcontaminantes “emergentes” de las aguas.

4. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS EN LA ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS

“La calidad del agua debe mantenerse en condiciones suficientes para cualquier uso; sobre todo, debe satisfacer las exigencias de la salud pública”

Artículo 4º. Carta Europea del Agua, 1968

4.1. Sistemas convencionales

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 arrojamamos los residuos producidos por nuestras 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. Por ello, muchas veces, el agua disponible en la naturaleza no es directamente utilizable para el consumo humano, ya que no tiene la calidad suficiente 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, cuyo coste económico va a ser 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.

La política de prevención de la salud extendida a todos los ámbitos por las directrices de la Unión Europea ha 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 interna 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 medioambiente [4,5,34] y, como se ha comentado anteriormente, se desconocen los efectos potenciales de estos nuevos microcontaminantes tanto sobre el medioambiente 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, 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, suelen sufrir una rápida reacción para dar lugar a compuestos clorados [97]; 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, dos de los cuales han sido identificados como compuestos tóxicos [98,99]. En la cloración del diclofenaco, se sabe que se forman, al menos, cinco

subproductos y, aunque ninguno de ellos son cloraminas [100], 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 ClO_2 para oxidar productos farmacéuticos persistentes en el medioambiente, detectando que la aplicación del ClO_2 sólo es efectiva para ciertos antibióticos como el 17α -etinilestradiol, sulfametoxazol, roxitromicina y diclofenaco [101]. El ClO_2 reacciona selectivamente con grupos funcionales con alta densidad de electrones, tales como aminas terciarias y fenóxidos. En comparación con el ozono, el 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 [101].

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 medioambiente, 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.4 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, se sabe que no todos los fármacos son eliminados de las aguas residuales por medio de los tratamientos convencionales realizados en las EDARs.

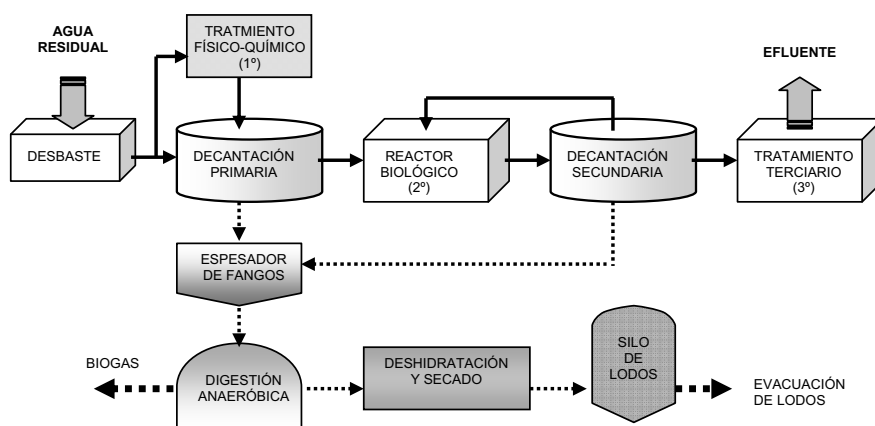


Figura I.4. Esquema general de una EDAR convencional.

En la Tabla I.2 se muestran las cantidades de diversos fármacos detectados en las aguas de entrada y salida de varias EDARs; estos datos evidencian que muchas de estas sustancias no se eliminan eficientemente durante el tratamiento.

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 [103]. Posteriormente, en los tratamientos biológicos se obtiene entre el 30 y el 75% de rendimiento en la eliminación de anti-inflamatorios y antibióticos [103]. Por ejemplo, en el caso de la carbamazepina, diversos autores han constatado que no se elimina de forma significativa a su paso por las depuradoras [26,35,104,105].

Tabla 1.2. Concentraciones de fármacos detectadas en aguas residuales de varias EDARs antes y después de su tratamiento (adaptación de [9,102]).

Tipo de fármaco	Sustancia detectada	Entrada EDAR (ng/L)	Salida EDAR (ng/L)
Analgésicos y anti-inflamatorios	Ketoprofeno	451	318
	Naproxeno	99	108
	Ibuprofeno	516	266
	Diclofenaco	250	215
	Acetaminofeno	10194	2102
Antilipemiantes	Bezafibrato	23	10
	Clofibrato	72	28
	Gemfibrozil	155	120
Antiepilépticos	Carbamazepina	420	410
Antiácidos	Ranitidina	188	135
Antibióticos	Azitromiciona	152	96
	Metronidazol	80	43
	Sulfametoxazol	590	390
	Trimetoprima	1172	290
β-bloqueantes	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propranolol	290	168

De acuerdo con Heberer [106], 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. Como aspecto positivo, parece ser que, entre el grupo de los antibióticos, las penicilinas se hidrolizan fácilmente en el agua y las tetraciclinas precipitan fácilmente con cationes como el Ca^{2+} , acumulándose en los fangos de las depuradoras [6]. 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 [34].

De acuerdo con lo expuesto, los sistemas de tratamiento convencionales resultan inadecuados para eliminar por completo 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 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 tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos de las aguas. En el siguiente apartado se expondrán los aspectos más interesantes de este proceso.
- *Procesos avanzados de oxidación* para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, fundamentalmente, aquellos que son biorrefractarios. Se basa en la generación de radicales, fundamentalmente el radical $\text{HO}\cdot$, de gran poder oxidante. Estos procesos se desarrollarán extensamente en el apartado 4.3 y en los sucesivos capítulos.

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.

En Europa, Alemania es el país donde más se ha desarrollado la tecnología para eliminar fármacos de las aguas y Dinamarca destaca por el número de depuradoras que ya tiene operativas con medios suficientes como para eliminar los restos de medicamentos antes de que lleguen a los ríos. En los demás países, las investigaciones aún son escasas, así, concretamente, en España se conoce muy poco acerca del grado de contaminación real de estas sustancias.

4.2. Adsorción sobre carbón activado

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. 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.

Los carbones activados son materiales que poseen un alto poder de adsorción, como resultado, entre otras características, de una importante y variada red de poros. Un carbón activado se puede definir como un material que se ha fabricado a partir de una materia prima de elevado contenido en carbono y que desarrolla su porosidad mediante un proceso de activación específica. La materia prima para la preparación de estos materiales es muy variada, abarcando desde turba, lignito, hulla, breas, huesos de aceituna, hasta cáscaras de fruta y cualquier tipo de residuo lignocelulósico; actualmente, también se están obteniendo carbones activados a partir de diversos polímeros sintetizados artificialmente.

4.2.1. Textura porosa de los carbones activados

Una de las características más importantes de los carbones activados es su estructura porosa, la cual se debe a la presencia de pequeñas láminas de grafito con numerosos defectos estructurales y apiladas de forma muy desordenada. Los huecos que quedan entre el entrecruzamiento de dichas láminas constituyen la porosidad del carbón [107], siendo ésta la responsable de su elevada superficie y de su aplicación como adsorbente universal.

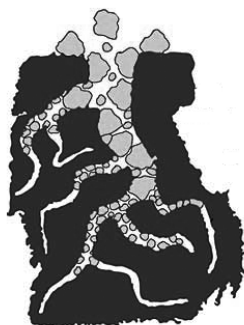


Figura I.5. Representación de la estructura porosa del carbón activado.

Atendiendo a su diámetro, los poros de un sólido pueden clasificarse, de acuerdo con la IUPAC, en tres grupos:

- 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

Los microporos son los responsables de los elevados valores de área superficial que presentan los carbones activados, que, en general, oscilan entre 500 y 1500 m²/g [108], y de su elevada capacidad de adsorción para 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 [109].

4.2.2. Química superficial de los carbones activados

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 [110]. La composición elemental media de un carbón activado es aproximadamente de un 90% C, 0.5% H, 6% O, 0.5% S y el resto de materia mineral, pudiendo diferir el contenido de algunos elementos dependiendo de la naturaleza del material de partida y de las condiciones del proceso de activación.

Los carbones activados presentan un carácter anfótero, es decir, se comportan como bases o como ácidos en función del pH del medio (Fig. 1.6). La carga superficial de los mismos 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 (pH_{PZC}). En aquellos casos en los que el pH de la disolución sea superior al pH_{PZC}, el carbón presentará carga negativa superficial, mientras que para valores de pH inferiores al pH_{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 (pH_{pzc} > 7) o carbones ácidos, denominados L (pH_{pzc} < 7).

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 [110-112]. Entre todos ellos, los responsables del carácter ácido del carbón activado son, principalmente, los grupos carboxílicos (pKa ≈ 3-6), lactónicos (pKa ≈ 7-9) y fenólicos (pKa ≈ 8-11) [112], debido a

la ionización de los mismos en medio acuoso, lo que va a dar lugar a una densidad de carga negativa en la superficie del carbón activado.

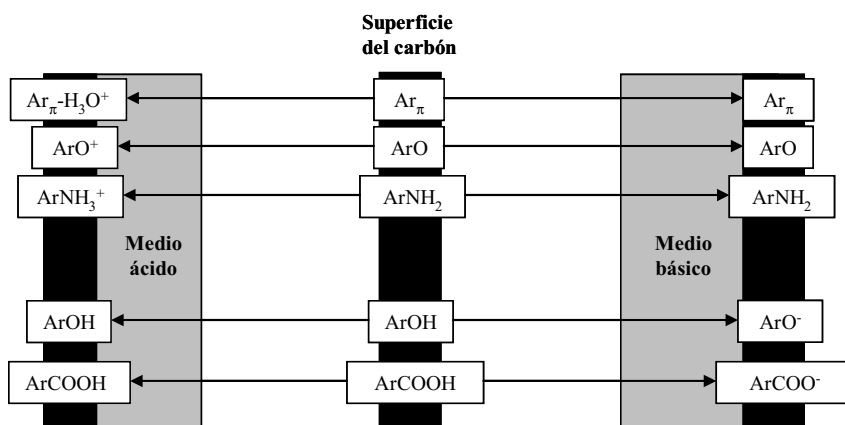


Figura I.6. Ionización de los grupos superficiales del carbón activado en función del pH del medio.

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 [113] o γ -pirona [110,114] 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 π deslocalizados en su superficie [115] (Fig. I.7). Estos electrones podrían actuar como bases de Lewis en disolución acuosa formando complejos donador-aceptor con las moléculas de agua [116-118].

El conocimiento de la naturaleza química superficial del carbón activado es de gran importancia para comprender mejor el comportamiento del mismo como adsorbente, catalizador o soporte de catalizadores.

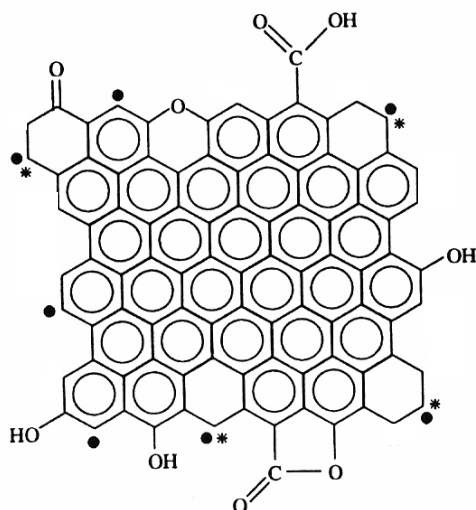


Figura I.7. Representación de algunos de los grupos químicos superficiales presentes en un carbón activado. (•) electrón σ desapareado; (*) electrón π localizado.

4.2.3. Uso del carbón activado como agente depurador de las aguas

El uso de carbón activado es una de las tecnologías más antiguas aplicadas en el tratamiento de aguas. Su empleo como agente depurador comenzó en 1883, con el uso de filtros de carbón activado en plantas a escala piloto en Estados Unidos para eliminar el olor y sabor del agua destinada a consumo humano. Los resultados obtenidos en estos estudios provocaron la implantación, a comienzos de 1930, de columnas de carbón activado en la mayoría de las plantas depuradoras estadounidenses. Actualmente, la adsorción sobre carbón activado está reconocida por la United States Environmental Protection Agency (USEPA) como una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas destinadas a consumo humano [119].

La utilización del carbón activado en el tratamiento de aguas superficiales se ha extendido como el método de emergencia más eficaz para eliminar contaminantes orgánicos tras los últimos episodios de contaminación, como el caso del vertido en la ría de Arousa en Caldas (Galicia), en Septiembre de 2006, producida por el incendio de un almacén de productos químicos de la empresa alemana Brenntag, o bien, el caso del pantano de Iznajar (Córdoba), en Julio de 2005, por contaminación difusa de plaguicidas en embalses (terbutilamina, simazina, etc.), o el vertido en el río Lagares y

en la playa de Samil (Vigo), producido por un incendio en una nave industrial de productos químicos en Septiembre de 2008.

4.2.4. Adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado en fase acuosa

El uso del carbón activado es una alternativa muy interesante para la depuración de aguas residuales y aguas destinadas al consumo humano. La adsorción de compuestos aromáticos en disolución acuosa por carbones activados ha sido ampliamente estudiada [120-134]; sin embargo, para mejorar su eficiencia en el proceso de eliminación de estos contaminantes, es necesario conocer el mecanismo responsable del mismo. Existe una cierta controversia con relación al mecanismo que gobierna este proceso, así, se han propuesto diferentes mecanismos como son:

- La existencia de interacciones dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de los planos grafénicos de la superficie del carbón activado [120,132].
- Formación de un complejo donador-aceptor que involucra a los grupos superficiales tipo carbonilo, los cuales actúan como donantes, y el anillo aromático del compuesto orgánico que actúa como aceptor [121,126].
- Establecimiento de interacciones electrostáticas/dispersivas y formación de enlaces por puente de hidrógeno [134].

Al existir cierta incertidumbre acerca de la contribución de las diferentes interacciones implicadas en estos procesos de adsorción, no es posible establecer un mecanismo general, siendo necesario un estudio exhaustivo para cada sistema en particular. No obstante, y tras una exhaustiva revisión bibliográfica acerca de la adsorción de estos compuestos aromáticos, se llega a las siguientes conclusiones [119]:

- Este proceso sigue un modelo complejo con interacciones electrostáticas y dispersivas adsorbente-adsorbato.

- El rendimiento del proceso viene determinado por la solubilidad del adsorbato, hidrofobicidad del adsorbato y del adsorbente y, por último, por la fortaleza de las interacciones π - π .
- La fortaleza de estas interacciones π - π se pueden modificar por los sustituyentes de los anillos aromáticos del adsorbato o del carbón activado.
- El pH del medio desempeña un papel muy importante en el proceso de adsorción.

4.2.5. 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 [119,120,129,131,135]. 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 [136-143]. Algunos detalles de estos procesos de adsorción se muestran en la Tabla I.3.

En un estudio realizado sobre la adsorción de siete tetraciclinas en medio acuoso sobre columnas de carbón activado [136] 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.

Snyder y col. [140] 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.

En el caso de los tratamientos parciales o acoplados, por ejemplo oxidación-adsorción, la adsorción sobre carbón activado desempeña una función importante, ya que, después de un tratamiento de oxidación específico para la eliminación de fármacos persistentes, los productos intermedios pueden ser adsorbidos sobre carbón activado, disminuyendo la toxicidad y la actividad farmacológica de los mismos.

Los tratamientos preliminares para la eliminación o transformación de fármacos se basan, principalmente, en procesos de adsorción y oxidación. Los microcontaminantes persistentes a los procesos convencionales ya comentados pueden ser eliminados mediante filtración con membranas (nanofiltración y osmosis inversa) o adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, la capacidad de retención de ambos métodos puede verse reducida por el bloqueo de la materia orgánica natural presente en las aguas [144-148].

Tabla I.3. Publicaciones más relevantes sobre la adsorción de fármacos sobre carbonos activados

Autores	Adsorbente	Fármaco	Condiciones experimentales	Observaciones	Eliminación	Ref.
K. J. Choi y col. (2008)	GAC: - F400 (Calgon carbon) - Samchully (cáscara de coco)	Oxytetraciclina-HCl	Columna de GAC 5x200 cm Flujo: 200 mL/min [C] ₀ = 10 µg/L	Agua sintética y natural (pH 8.1; DOC: 3.12 mg/L; alcalinidad: 65 mg/L) Comparación de la eficiencia entre coagulación y adsorción. Mejor resultado en la adsorción. Mejor resultado con carbón F400	90%	[136]
		Minociclina-HCl			70%	
		Doxiciclina			80%	
		Meclociclina sulfosalicilato			65%	
		Clortetraciclina			85%	
		Democlociclina-HCl			90%	
		Tetraciclina			95%	
		Ibuprofeno, anti-inflamatorio			16-30%	
		Iopromida, contraste RX			30-50%	
		Sulfametoxazol, antibiótico			36-56%	
Gemfibrozil, regulador lipídico	37-55%					
Diclofenaco, anti-inflamatorio	38-46%					
Naproxeno, anti-inflamatorio	52-58%					
Diazepam, ansiolítico	65-85%					
Acetaminofeno, antipirético	73-84%					
Carbamazepina, antiépiléptico	74-86%					
Trimetoprim, antibiótico	76-96%					
Triclosan, antibacteriano	90-96%					
Fluoxetina, antidepresivo	91-92%					
Carbadox, antibiótico		[140]				
Sulfaclopiridacina, antibiótico						
Sulfadimetoxina, antibiótico						
Sulfamerazina, antibiótico						
Sulfametazina, antibiótico						
Sulfatiazol, antibiótico						
Trimetoprim, antibiótico						
Naproxeno, anti-inflamatorio						
Carbamazepina, antiépiléptico						
Ácido clofibrico, regulador lipídico						
Diclofenaco, anti-inflamatorio		[143]				
Ibuprofeno, anti-inflamatorio						
Ketoprofeno, anti-inflamatorio						
Propifenazona, antipirético						
Naproxeno, anti-inflamatorio						
Fenoprofeno, anti-inflamatorio						
Gemfibrozil, regulador lipídico						
Indometazina, anti-inflamatorio						
			[138]			
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
		[139]				
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
			[138]			
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
		[139]				
PAC: procedente de cáscara de arroz.						
			[138]			
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
		[138]				
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
			[138]			
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
		[138]				
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
			[138]			
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
		[138]				
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
			[138]			
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
		[138]				
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
			[138]			
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
		[138]				
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
			[138]			
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						
		[138]				
GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)						

4.3. Tecnologías basadas en los procesos avanzados de oxidación para la eliminación de fármacos

Como se ha comentado en apartados anteriores, las aguas contaminadas, generalmente, pueden ser tratadas de forma eficaz mediante plantas de tratamiento biológico, empleo de adsorbentes o tratamientos químicos convencionales (cloración, ozonización u oxidación con permanganato); sin embargo, en ocasiones, estos procedimientos no son capaces de degradar los contaminantes presentes hasta los niveles requeridos por la ley o el posterior uso del efluente. En los últimos años, se vienen estudiando nuevas tecnologías, conocidas como procesos avanzados de oxidación PAO, que han demostrado ser muy eficientes en la oxidación de un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos. La base de todos estos procesos 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 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. 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.4) hace que estos procesos avanzados de oxidación sean muy versátiles [149-154].

Tabla I.4. Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para el tratamiento de aguas.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/supercrítica • Reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) • Oxidación electroquímica • Radiólisis • Plasma no térmico • Ultrasonidos • Ozonización: <ul style="list-style-type: none"> - en medio alcalino (O_3/OH^-) - en presencia de peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) - catalítica 	<ul style="list-style-type: none"> • UV de vacío (UVV) • UV/H_2O_2 • Foto-Fenton (UV/$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) • UV/$\text{O}_3$ • Fotocatálisis heterogénea

De las tecnologías expuestas en la Tabla I.4, en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se han analizado las posibilidades que presentan para eliminar y degradar nitroimidazoles los siguientes PAO: ozonización en medio alcalino, ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno, ozonización catalítica, UV/peróxido de hidrógeno y radiólisis. A continuación se describen los fundamentos de estas tecnologías, haciendo una mención especial a su aplicación para eliminar derivados de los fármacos de las aguas.

4.3.1. Procesos avanzados de oxidación basados en el ozono

4.3.1.1. Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)

El ozono es el alótropo triatómico del oxígeno; es un gas inestable de color azulado, cuyo característico olor picante permitió su descubrimiento. Se trata de una especie de gran poder oxidante ($E^\circ = +2.08 \text{ V}$), bastante inestable y muy tóxica. Ese gran poder oxidante es la razón por la que es cada vez más utilizado como desinfectante en las plantas de tratamiento de agua [155].

El ozono comenzó a ser utilizado como agente bactericida en la depuración de aguas destinadas a consumo humano a principios del siglo XX en Niza (Francia). Hoy en día, debido a la gran cantidad de recursos invertidos en el estudio del ozono como agente depurador, son ampliamente conocidas otras ventajas del uso del mismo en las plantas de tratamiento [155], como son: i) la eliminación de los compuestos que provocan el deterioro de las propiedades organolépticas del agua, ii) la oxidación de contaminantes inorgánicos, iii) la eliminación de algas, bacterias y virus, iv) la degradación de microcontaminantes orgánicos, v) no genera compuestos organoclorados y vi) provoca un aumento del rendimiento de los procesos de adsorción y coagulación.

La molécula de ozono es algo más soluble en agua que el oxígeno, pero se descompone con relativa facilidad. Su vida media, a $\text{pH}=7$ y a 20°C , es del orden de 20-30 minutos, dato que habrá que tener en cuenta para su uso como agente desinfectante. Esta inestabilidad se incrementa considerablemente en medio básico, ya que, en estas condiciones experimentales, se favorece la generación de especies radicalarias, las cuales son muy oxidantes [156,157].

La descomposición del ozono en medio acuoso (Fig. I.8) produce oxígeno y una gran variedad de especies iónicas y radicalarias que, a su vez, pueden oxidar a los compuestos químicos en disolución. Una de las especies radicalarias que se genera es el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), una especie de gran poder oxidante, incluso mayor que el ozono ($E^\circ = +2.85 \text{ V}$) y con una gran capacidad de reacción, ya que la velocidad de los procesos radicalarios es muy rápida aunque son poco selectivos. Por lo tanto, las dos vías de reacción del ozono con los contaminantes son: i) mediante reacción directa del sustrato con el ozono molecular, la cual es selectiva pero lenta o nula con algunas especies y ii) mediante descomposición y generación de radicales hidroxilos $\text{HO}\cdot$, que atacan al sustrato de forma rápida pero no selectiva [158]. Esta descomposición del ozono se encuentra favorecida en medio básico.

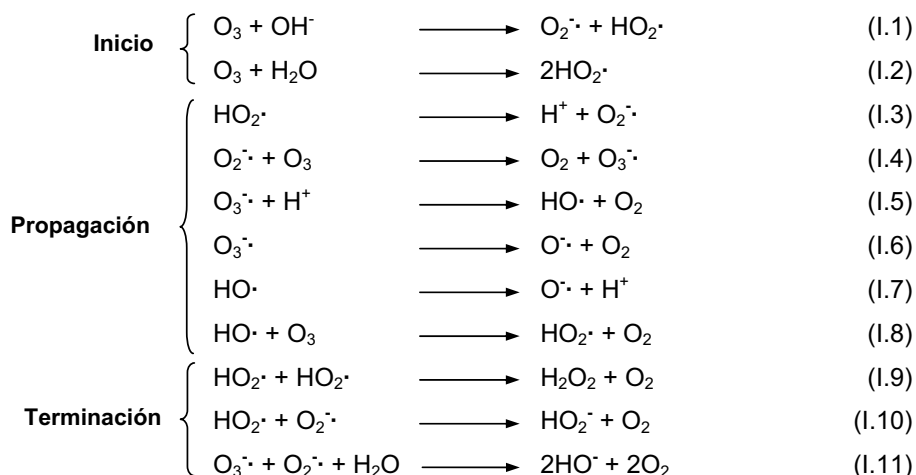
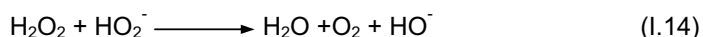
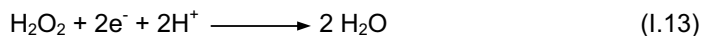
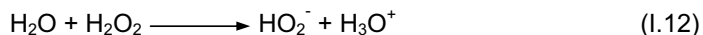


Figura I.8. Mecanismo de descomposición del ozono en medio acuoso.

4.3.1.2. Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

La combinación de ozono y peróxido de hidrógeno se usa esencialmente en la oxidación de aquellos contaminantes que conllevan un gran consumo de ozono. El peróxido de hidrógeno es un ácido débil ($\text{pK}_a = 11.6$), un poderoso oxidante y un compuesto inestable que dismuta con facilidad [159] (Reacciones I.12-14).



El mecanismo por el cual el H_2O_2 favorece la generación de radicales libres en los procesos de ozonización fue determinado por Forni y col. [157]. Estos investigadores demostraron que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (anión hidroperóxido) inicia el proceso de descomposición del ozono en fase acuosa mediante una reacción de transferencia electrónica (Fig. I.9).

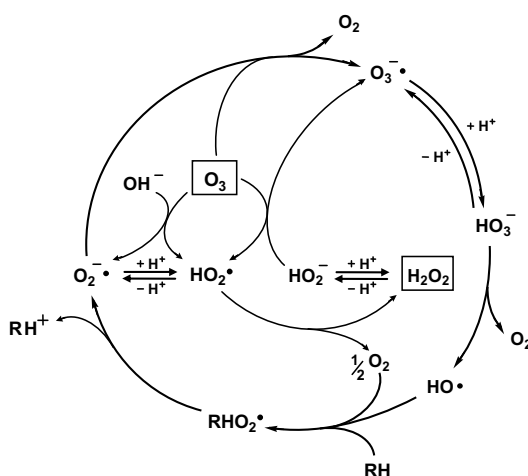


Figura I.9. Mecanismo de oxidación de un compuesto orgánico (RH) mediante O_3 y H_2O_2 .

Recientemente, son muchos los investigadores que están interesados en conocer el comportamiento de los sistemas O_3 , O_3/OH^- , y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ en la eliminación de fármacos de las aguas, fruto de ello son las publicaciones que se pueden encontrar en bibliografía relacionadas con este campo; las más representativas se encuentran recogidas en la Tabla I.5, donde se muestra un resumen de las condiciones experimentales y de los resultados obtenidos por diversos investigadores.

Tabla I.5. Publicaciones más relevantes sobre la eliminación de fármacos de las aguas mediante PAOs basados en el O₃.

Fármaco	Grupo/tipo/uso	Conc. en aguas ^{a)} (µg/L)	Condiciones experimentales	Observaciones	Eliminación %	Año	Ref.
Amoxicilina	Antibiótico, β-Lactámico	0.12	[C] ₀ = 5.0·10 ⁻⁴ M, pH 5.5 (buffer), [O ₃] ₀ = 1.6·10 ⁻¹ M, 4 min; 2-metil-2-propanol (radical scavenger)	Bajo grado de mineralización incluso a tiempos largos; Hidroxilación del anillo fenólico; k _{O₃} = 4·10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹ (pH=2.5); k _{O₃} = 6·10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹ (pH=7); k _{OH} = 3.93·10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹ (pH=5.5)	90 5 (TOC)	2005	[160]
			Escala de laboratorio [C] ₀ = 0.5 µM [O ₃] = 0.1-2 mg/L [t-BuOH] = 10-50 mM pH 7-8 (buffer fosfato 5-50 mM); 10-20°C; 10 min	4 aguas naturales con distinto DOC (1.2-3.7 mg/L) y alcalinidad (0.7-4.1 mM) k _{O₃} ≈ 590 ± 50 M ⁻¹ s ⁻¹ k _{OH} = 3.3-9.8·10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	> 95	2003	[150]
Bezafibrato	Antilipemiente, regulador lipídico	0.08	Escala de laboratorio [C] ₀ = 1 µg/L [O ₃] = 1.5 mg/L	k _{O₃} = 10 ² -10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹	50	2002	[39]
			Escala de laboratorio [C] ₀ = 1 µg/L [O ₃] = 3.0 mg/L	Simulación de una Estación Depuradora Real: Sedimentación, floculación (FeCl ₃ /Ca(OH) ₂), filtración con GAC, decantación, y filtración lenta en lecho de arena.	80		
		0.14	Escala de laboratorio [O ₃] = 0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C] ₀ = 126 ng/L	Aguas residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas.	≈ 94 ≈ 15 (TOC)	2008	[161]
			Escala de laboratorio [O ₃] = 0.23 mM [C] ₀ = 139 ng/L [H ₂ O ₂] = 20 mM, 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L.	Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.	≈ 94 > 90 (TOC)		

Carbamazepina	Antiepléptico	0.08	<p>Ratio molar: (O₃:carbamazepina)=10; [C]_p=0.8-118 mg/L; [O₃]_p=1.0 mg/L; 10-60 min</p>	<p>Aguas naturales. Bajo grado de mineralización después de 60 min. k₀₃=(7.81±1.31)·10⁴ M⁻¹s⁻¹</p>	100	2002	[162]
			<p>Escala de laboratorio [C]_p=1 µg/L [O₃]=0.5 mg/L</p>	<p>Simulación de una Estación Depuradora Real: pre-ozonización [O₃]=0.7-1.0 mg/L durante 3 min, floculación (FeCl₃), filtración (GAC), ozonización principal [O₃]=1.0-1.5 mg/L durante 10 min, filtración multicapa, y adsorción final con GAC</p>	100	2002	[39]
Carbamazepina	Antiepléptico	2.1±0.04	<p>[C]_p=7.1 mg/L [O₃]=0.42 mM pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min</p>	<p>Agua sintética Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos</p>	100 (en 2 min)	2004	[163]
			<p>Escala de laboratorio [C]_p=0.5 µM [O₃]=0.1-2 mg/L [t-BuOH]=10-50 mM pH 7-8 (buffer fosfato 5-50 mM); 10-20°C; 10 min</p>	<p>4 aguas naturales con distinto DOC (1.2-3.7 mg/L) y alcalinidad (0.7-4.1 mM) k₀₃≈3·10⁵ M⁻¹s⁻¹ k_{0H}=3.3-9.8·10⁹ M⁻¹s⁻¹</p>	97-99	2003	[150]
Clartromicina	Antibiótico, macrólidos	0.06-0.33	<p>Planta piloto (2 m³/h) [C]_p=2.1 µg/L [O₃]=5-15 mg/L pH 7.2; 18 min</p>	<p>[DOC]_p=23.0 mg/L; DQO=30.0 mg/L; DBO₅=2.8 mg/L; Desinfección de microorganismos (<i>Clostridium</i>, <i>streptococos</i>, <i>E. Coli</i>). Evaluación económica.</p>	> 98	2003	[164]
			<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C]_p=65 ng/L</p>	<p>Aguas residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.</p>	> 94 ≈ 15 (TOC)	2008	[161]
			<p>Escala de laboratorio [C]_p=0.23 mM [O₃]=61 ng/L [H₂O₂]=20 mM, 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L</p>	<p>Agua ultrapura k₀₃=7·10⁴ M⁻¹s⁻¹ (pH 7) Determinación de subproductos. Test de toxicidad (<i>P. putida</i>)</p>	> 98 > 90 (TOC)	2006	[165]

Clastromicina	Antibiótico, macrólidos	0.21±0.02	Planta piloto (2 m ³ /h) [C] _p =0.21 µg/L [O] ₂ =5-15 mg/L pH 7.2; 18 min	[DOC]=23.0 mg/L; DQO=30.0 mg/L; DBO ₅ =2.8 mg/L; Desinfección de microorganismos (<i>Clostridium</i> , <i>Streptococcus</i> , <i>E. Coli</i>). Evaluación económica.	> 76	2003	[164]
Ciprofloxacina	Antibiótico, fluoroquinolonas	0.5-0.7	Escala de laboratorio [O] ₂ =0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C] _p =572 ng/L	Agua residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.	98 ≈ 15 (TOC)	2008	[161]
			Escala de laboratorio [O] ₂ =0.23 mM [C] _p =741 ng/L [H ₂ O ₂]=20 mM, 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L		> 93 > 90 (TOC)		
Clotribico, ácido	Metabolito de regulador lipídico	0.009	Escala de laboratorio [C] _p =1 µg/L [O] ₂ =0.5 mg/L	Simulación de una Estación Depuradora Real: Sedimentación, floculación (FeCl ₃ /Ca(OH) ₂), filtración con GAC, decantación, y filtración lenta en lecho de arena.	10-15	2002	[39]
			Escala de laboratorio [C] _p =1 µg/L [O] ₂ =2.5-3.0 mg/L		≤ 40		
			[C] _p =1.0-1.5 mM; [O] ₂ =1.0-10 ⁻⁵ M; pH 2.0-6.0; 60 min.		100 50 (TOC)		
Clotribico, ácido	Metabolito de regulador lipídico	0.12±0.02	[C] _p =11.2 mg/L [O] ₂ =0.42 mM pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min	Agua sintética Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos	100 (en 2 min)	2004	[163]
			Planta piloto (2 m ³ /h) [C] _p =0.12 µg/L [O] ₂ =5-15 mg/L pH 7.2; 18 min		> 59		
			[C] _p =2 µg/L [O] ₂ =1.0-5.0 mg/L ratio molar: (O ₃ :H ₂ O ₂)=2:1 10 min.		97.9		
				Agua superficial y ultrapura.		2000	[167]

Diclofenaco	Anti-inflamatorio	10 (28.4)	<p>Escala de laboratorio $[C]_0=26\mu\text{M}$ (8 mg/L) ratio molar: $(\text{O}_3:\text{diclofenaco})$ 10:1. Con y sin t-BuOH; $[\text{O}_3]_0$ mínima para 10 $\mu\text{g/L}$ de diclofenaco =0.016 mg/L</p>	<p>$k_{\text{O}_3}=6.8\cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (por reacción competitiva con buten-3-ol); Propuesta de mecanismos de reacción del O_3 y HO. Subproductos: diclofenac-2,5-iminoquinona (32%), 5-hidroxiciclofenac (7%), 2,6-dicloroanilina (19%)</p>	<p>2008</p>	[168]	
		0.035	<p>Escala de laboratorio $[C]_0=1\mu\text{g/L}$ $[\text{O}_3]=0.5 \text{ mg/L}$</p>	<p>$k_{\text{O}_3}>10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ Simulación de una Estación Depuradora Real: pre-ozonización $[\text{O}_3]=0.7\text{-}1.0 \text{ mg/L}$ durante 3 min, floculación (FeCl_3), filtración (GAC), ozonización principal $[\text{O}_3]=1.0\text{-}1.5 \text{ mg/L}$ durante 10 min, filtración multicapa, y adsorción final con GAC $k_{\text{O}_3}>10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$</p>	<p>2002</p>	[39]	
				<p>Simulación de una Estación Depuradora Real: Sedimentación, floculación ($\text{FeCl}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$), filtración con GAC, decantación, y filtración lenta en lecho de arena.</p>	<p>97</p>		
			<p>$[C]_0=2.8 \text{ mg/L}$ $[\text{O}_3]=0.42 \text{ mM}$ pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min</p>	<p>Agua sintética Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos</p>	<p>100 (en 2 min)</p>	<p>2004</p>	[163]
			<p>Escala de laboratorio $[C]_0=0.5 \mu\text{M}$ $[\text{O}_3]=0.1\text{-}2 \text{ mg/L}$ $[\text{t-BuOH}]=10\text{-}50 \text{ mM}$ pH 7-8 (buffer fosfato 5-50 mM); 10-20°C; 10 min</p>	<p>4 aguas naturales con distinto DOC (1.2-3.7 mg/L) y alcalinidad (0.7-4.1 mM) $k_{\text{O}_3}\approx 1\cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{OH}}=3.3\text{-}9.8\cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$</p>	<p>2003</p>	[150]	
		1.3±0.1	<p>Planta piloto (2 m³/h) $[C]_0=1.3 \mu\text{g/L}$ $[\text{O}_3]=5\text{-}15 \text{ mg/L}$ pH 7.2; 18 min</p>	<p>$[\text{DOC}]=23.0 \text{ mg/L}$; $\text{DQO}=30.0 \text{ mg/L}$; $\text{DBO}_5=2.8 \text{ mg/L}$; Desinfección de microorganismos (<i>clostridium</i>, <i>streptococos</i>, <i>E. Coli</i>). Evaluación económica.</p>	<p>2003</p>	[164]	
			<p>$[C]_0=2 \mu\text{g/L}$ $[\text{O}_3]=1.0\text{-}5.0 \text{ mg/L}$ ratio molar: $(\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2)=2:1$ 10 min.</p>	<p>Agua superficial y ultrapura.</p>	<p>100</p>	<p>2000</p>	[167]

Diclofenaco	Anti-inflamatorio	0.37-0.22	<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C]_p=216 ng/L</p>	<p>Aguas residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.</p>	<p>> 99 ≈ 15 (TOC)</p>	2008	[161]
			<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM [C]_p=369 ng/L [H₂O₂]=20 mM, 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L</p>				
Gemfibrozil	antilipemiente, regulador lipídico	0.6	<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C]_p=618 ng/L</p>	<p>Aguas residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.</p>	<p>> 99 ≈ 15 (TOC)</p>	2008	[161]
			<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM [C]_p=608 ng/L [H₂O₂]=20 mM, 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L</p>				
Ibuprofeno	Anti-inflamatorio	0.13±0.03	<p>Escala de laboratorio [C]_p=0.5 µM [O₃]=0.1-2 mg/L [t-BuOH]=10-50 mM pH 7-8 (buffer fosfato 5-50 mM); 10-20°C; 10 min</p>	<p>4 aguas naturales con distinto DOC (1.2-3.7 mg/L) y alcalinidad (0.7-4.1 mM) k_{O₃}=1.6±1.0 M⁻¹s⁻¹ k_{O₃H}=3.3-9.8·10⁹ M⁻¹s⁻¹</p>	<p>40-77</p>	2003	[150]
			<p>Planta piloto (2 m³/h) [C]_p=0.13 µg/L [O₃]=5-15 mg/L pH 7.2; 18 min</p>				
			<p>[DOC]=23.0 mg/L; DQO=30.0 mg/L; DBO₅=2.8 mg/L; Desinfección de microorganismos (<i>Clostridium</i>, <i>Streptococcus</i>, <i>E. Coli</i>). Evaluación económica.</p>			2003	[164]
			<p>[C]_p=2 µg/L [O₃]=1.0-5.0 mg/L ratio molar: (O₃:H₂O₂)=2:1 10 min.</p>	<p>Agua superficial y ultrapura.</p>	<p>99.4</p>	2000	[167]

Ketoprofeno	Anti-inflamatorio	0.3	<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C]_p=335 ng/L</p>	<p>Aguas residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.</p>	<p>69 ≈ 15 (TOC)</p>	2008	[161]
			<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM [C]_p=346 ng/L [H₂O₂]=20 mM, 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L</p>				
Lincomicina	Antibiótico, macrólidos		<p>[C]_p=0.5 mM [O₃]=0.4 mM pH 5.5-7.5 [t-BuOH]= 10 mM</p>	<p>$k_{O_3}=1.53 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (pH 3) $k_{O_3}=4.93 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (pH 6.7) $k_{OH}=4.37 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (pH 5.5) $k_{OH}=4.59 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (pH 7.5) Sin toxicidad en 1h e independiente del pH</p>	<p>100 (en 2 min) < 10 (TOC en 180 min)</p>	2006	[169]
Metronidazol	Antibiótico, antibacteriano	0.2	<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C]_p=188 ng/L</p>	<p>Aguas residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.</p>	<p>91 ≈ 15 (TOC)</p>	2008	[161]
			<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM [C]_p=212 ng/L [H₂O₂]=20 mM, 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L</p>				
Naproxeno	Anti-inflamatorio	0.10±0.01	<p>Planta piloto (2 m³/h) [C]_p=0.1 µg/L [O₃]=5-15 mg/L pH 7.2; 18 min</p>	<p>[DOC]=23.0 mg/L; DQO=30.0 mg/L; DBO₅=2.8 mg/L; Desinfección de microorganismos (<i>clostridium</i>, <i>streptococos</i>, <i>E. Coli</i>). Evaluación económica.</p>	<p>> 50</p>	2003	[164]
			<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C]_p=334 ng/L</p>				
Naproxeno	Anti-inflamatorio	0.33-0.39	<p>Escala de laboratorio [O₃]=0.23 mM [C]_p=389 ng/L [H₂O₂]=20 mM, 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L</p>	<p>Aguas residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.</p>	<p>> 94 > 90 (TOC)</p>	2008	[161]

Ofloxacin	Antibiótico, fluoroquinolonas	0.46-0.56	[C] _p =560 µg/L [O] ₃ =0.42 mM pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min	Agua sintética. Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos	100 (en 2 min)	2004	[163]
			<p>Escala de laboratorio [O]₃=0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C]_p=464 ng/L</p> <p>Escala de laboratorio [O]₃=0.23 mM [C]_p=565 ng/L [H₂O₂]=20 mM; 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L</p>	<p>Agua residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.</p>	<p>> 93 ≈ 15 (TOC)</p> <p>> 94 > 90 (TOC)</p>	2008	[161]
Penicilina G (Procaina bencilpenicilina)	Antibiótico β-Lactámico		<p>Modo semicontinuo [C]_p=382 mg/L [O]₃=1.8 g/L-h t-BuOH=0.65-2.72 mM pH 7 y 12; 1h</p>	<p>Agua residual industrial sintética COD₀=600 mg/L TOC₀=226 mg/L k_{COD,O₃}=0.042 (pH 3) M⁻¹s⁻¹ k_{COD,O₃}=0.97 (pH 7) M⁻¹s⁻¹</p>	<p>37-50 (COD pH 7-12) 37-52 (TOC pH7-12)</p>	2005	[170]
Penicilina V (fenoximetil penicilina)	Antibiótico β-Lactámico		<p>Modo semicontinuo [O]₃=2.96 g/L-h pH 7; 1h</p>	<p>Agua residual sintética COD₀=450 mg/L TOC₀=162 mg/L (UV₂₅₄)₀=0.456</p>	<p>70 (COD) 40 (TOC) 30 (UV₂₅₄)</p>	2003	[171]
Penicilina (amoxicilina + ac. clavulánico)	Antibiótico β-Lactámico	< 4·10 ⁵	<p>Modo semicontinuo [C]_p=400 mg/L [O]₃=2.76 g/L-h pH 11.5 (Buffer); 1h</p>	<p>Agua de lavado de una industria farmacéutica COD₀=1.395 mg/L TOC₀=920 mg/L</p>	<p>conversión completa 52 (TOC) 86 (COD)</p>	2004	[172]
			<p>Modo semicontinuo [O]₃=2.96 g/L-h [H₂O₂]=20 mM; ratio molar: (O₃:H₂O₂)=3.08:1 pH 7; 1h</p>	<p>Agua residual sintética DQO₀=450 mg/L Aromaticidad (UV₂₅₄)=0.456</p>	<p>95 (DQO) 90 (UV₂₅₄)</p>	2003	[173]
Primidona	Antieptéptico	0.015	<p>Escala de laboratorio [C]_p=1 µg/L [O]₃=1.0 mg/L</p>	<p>k_{O₃}=10⁻²·10³ M⁻¹s⁻¹ Simulación de una Estación Depuradora Real: Sedimentación, floculación (FeCl₃/Ca(OH)₂), filtración con GAC, decantación, y filtración lenta en lecho de arena.</p>	50	2002	[39]
			<p>Escala de laboratorio [C]_p=1 µg/L [O]₃=3.0 mg/L</p>		90		

		0.62±0.05	Planta piloto (2 m ³ /h) [C] _p =0.62 µg/L [O ₃]=5-15 mg/L pH 7.2; 18 min	[DOC]=23.0 mg/L; DQO=30.0 mg/L; DBO ₅ =2.8 mg/L; Desinfección de microorganismos (<i>Clostridium</i> , <i>Streptococcus</i> , <i>E. Coli</i>). Evaluación económica. $k_{O_3} \approx 2.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{OH} = 5.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 3 aguas residuales urbanas: [DOC] _p =7.7, 7.0 y 6.6 mg/L DQO=29, 41 y 22 mg/L Alcalinidad=3.1, 3.2 y 5.4 mM	> 92	2003	[164]
			Planta piloto (2000 L/h) [C] _p =2 µg/L [O ₃]=2 mg/L pH 7; 15-20 °C		> 90	2005	[174]
	Antibiótico, sulfonamida		Escala de laboratorio [C] _p =0.5 µM [O ₃]=0.1-2 mg/L [t-BuOH]=10-50 mM pH 7-8 (buffer fosfato 5-50 mM); 10-20°C; 10 min	4 aguas naturales con distinto DOC (1.2-3.7 mg/L) y Alcalinidad (0.7-4.1 mM) $k_{O_3} = 2.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{OH} = 3.3 \cdot 9.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	97-99	2003	[150]
	Sulfametoxazol		[C] _p =2.24 mg/L [O ₃]=0.42 mM pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min	Agua sintética Medida de toxicidad (Rotoxkit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos	100 (en 2 min)	2004	[163]
		0.12-0.15	Escala de laboratorio [O ₃]=0.23 mM; pH 7.8-8.7 [C] _p =117 ng/L Escala de laboratorio [O ₃]=0.23 mM [C] _p =150 ng/L [H ₂ O ₂]=20 mM; 0.15 mL (30% w/v) cada 5 min en 5L	Aguas residuales caracterizadas y filtradas: 10 domésticas y 8 urbanas. Subproductos: oxalatos y carboxilatos de bajo peso molecular.	87 ≈ 15 (TOC) 90 > 90 (TOC)	2008	[161]
Ac. clofibrico, ibuprofeno y diclofenaco	Regulador lipídico y anti-inflamatorios		[C] _p =2 µg/L; [O ₃]=1.0 mg/L 10 min	Agua ultrapura	8 (clofibrico) 12 (ibuprofeno) 97 (diclofenaco)	2000	[167]

a) Concentraciones habituales detectadas en las aguas según autores.

Una de las revisiones más importantes sobre el uso de PAO en la eliminación de fármacos es la llevada a cabo por Ikehata y colaboradores [175]; en ella han realizado una amplia recopilación de los parámetros cinéticos de estos procesos en la degradación de fármacos en las aguas. Los estudios realizados sobre la oxidación del ácido clofibrico, ibuprofeno y diclofenaco, mediante los sistemas de O_3 y O_3/H_2O_2 , muestran un gran rendimiento en la eliminación de los tres fármacos, con un grado de mineralización del 98%, cuando se aplica el sistema O_3/H_2O_2 con 5 mg/L de O_3 y 1.8 mg/L de H_2O_2 [167]. La ozonización simple, con un 32% de mineralización, no resultó del todo efectiva en la degradación de diclofenaco.

4.3.1.3. Ozonización catalítica

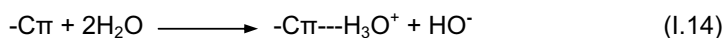
Las investigaciones sobre nuevas alternativas a los procesos avanzados de oxidación tradicionales se han incrementado significativamente en las últimas décadas con la ozonización catalizada. Estos nuevos tratamientos se basan en la adición de determinados reactivos al sistema, generalmente metales, que aumentan la efectividad del ozono como agente oxidante. Estas sustancias, denominadas catalizadores, participan en el mecanismo de reacción pero no son consumidas en el proceso. Según el estado físico en el que se encuentre la especie que actúa como catalizador, se pueden distinguir dos tipos: catálisis homogénea (catalizador disuelto en fase acuosa) y catálisis heterogénea (catalizador sólido o soportado) [176].

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 [177]. De entre la gran cantidad de materiales que se han empleado como catalizadores heterogéneos, cabe destacar el carbón activado [176].

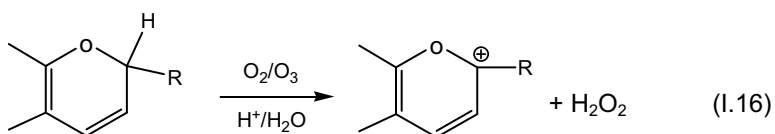
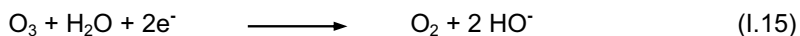
El uso combinado de ozono y carbón activado, en un mismo proceso, se presenta como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos. Hasta hace poco tiempo, se pensaba que la mayor ventaja de adicionar carbón activado al sistema se debía a la alta capacidad de adsorción del mismo [178]; sin embargo, estudios realizados por Jans y Hoigné [179] 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 hidroxilo libres.

Los resultados presentados por Zaror [178] ya mostraban que la estabilidad del ozono en disolución acuosa se reduce drásticamente debido a la presencia de carbón activado. Rivera-Utrilla y col. [180-182] 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 π en sus planos grafénicos, podrán actuar como bases de Lewis produciendo la generación de iones hidróxido (Reacción I.14), especie que a su vez está implicada en la descomposición del ozono (Reacción I.1).



Rivera-Utrilla y col. [183-187] 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 π 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^- y H_2O_2 (Reacciones I.15 y I.16), que, como es sabido, favorecen la descomposición del O_3 en radicales $\text{HO}\cdot$.



Actualmente, existen diferentes grupos de investigación estudiando las posibilidades que presenta el sistema ozono/carbón activado en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas; en la Tabla I.6 se resumen los resultados de algunos de los trabajos más importantes relacionados con este sistema. Sin embargo, son escasos

los estudios relacionados con el uso de este sistema para eliminar fármacos; de hecho los primeros resultados publicados en este campo fueron los correspondientes al Capítulo 4 de esta Memoria [188]. Recientemente, Beltrán y col. [189] han aplicado este sistema para eliminar Diclofenaco de las aguas, 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, han comprobado que la ozonización en presencia de carbón activado mejora claramente 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.

Tabla I.6. Publicaciones más relevantes sobre el sistema O₃/carbón activado en la eliminación de diferentes compuestos orgánicos.

Iniciador/ promotor	Contaminantes	Condiciones experimentales	Observaciones	Ref.
GAC	Fenoles	Semicontinuo; pH 2; 15-35°C	Menor consumo de O ₃ con CA; el CA mejora la selectividad, pero no la constante de reacción	[178]
CA, negro de carbón	p-Clorobenzoato, acetato, metanol	Discontinuo; 20 mg/L catalizador	Proceso vía radicalaria; Efecto de inhibidores y promotores de la descomposición de ozono	[179]
Carbón activado	Agua residual de textiles	Semicontinuo; flujo 60-360 L/h; columna de 200 g de CA	Estudio cinético y de la estabilidad y actividad del catalizador; eliminación de color	[190]
GAC	1,2-dihidroxibenceno	Lecho fijo; pH 2, 8; 25°C; flujo 5 L/min; 4 g/L de catalizador	Reacción catalítica sólido-gas; incrementa el % de grupos oxigenados tras ozonizar el CA	[191]
GAC	Ácido 1,3,6-naftalentrissulfónico	Discontinuo; pH 2.3	Mayor actividad Iniciadora/promotora de CA básicos y/o con metales en su materia mineral	[180]
GAC	Ácidos (mono,di,tri) naftalensulfónicos	Semicontinuo; pH 2-12; flujo 76 mg O ₃ /min; 0.5-2 g/L de CA	Estudio de la capacidad de adsorción y modificación de la química superficial del CA ozonizado	[187]
GAC	Ácidos (mono,di,tri) naftalensulfónicos	Semicontinuo; pH 2; flujo 76 mg O ₃ /min	Reduce la genotoxicidad de los productos de ozonización si se añade CA	[192]
GAC	Ácido 1,3,6-naftalentrissulfónico	Discontinuo; pH 2.3; 2 g/L de GAC	Identificación de intermedios; reducción de la actividad iniciadora/promotora del CA al ozonizarse	[181]
Carbón activado	Ácido pirúvico	Semicontinuo; pH 7.5; 20°C; 2.5 g/L CA	Se determinan constantes de velocidad de reacción catalítica y no catalítica; la transferencia de masa de O ₃ es paso limitante a altas dosis de CA	[193]
GAC, pellets	Ácido succínico	Semicontinuo; pH 7; 5, 15, 25°C; flujo 20-60 L/h; 10-20 g/L CA	Uso de CA permite casi la completa mineralización; reacción en 2 vías: agua y superficie del CA	[194]
GAC y PAC	Dodecibencensulfonato sódico	Discontinuo; pH 7; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M; 0.1 g/L de CA	Efecto de variables operacionales (tamaño y dosis de CA, dosis de O ₃ , etc.); CA reduce el efecto de los atrapadores de radicales	[195]
GAC	Compuestos orgánicos e inorgánicos en agua natural de lago	Discontinuo; pH 7, 9; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M O ₃ ; 0.5 g/L CA	Eliminación de TOC y microcontaminantes; rendimiento similar de O ₃ /GAC y O ₃ /H ₂ O ₂ en la generación de radicales HO·	[186]
Aerogeles de carbón con Mn ²⁺ , Co ²⁺ y Ti ⁴⁺	Ácido paraclorobenzoico	Discontinuo; pH 7; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M O ₃ ; 2.5-10 mg/L aerogel	Metales susceptibles de oxidarse con O ₃ mejoran la generación de radicales HO·; muestras activadas (más básicas) son más eficientes	[196]
GAC	Benzotiazol	Semicontinuo; pH 2,7, 11; 15°C; flujo 54 L/h; 1 g/L CA	Propone mecanismo y determina constantes cinéticas; elevada contribución radicalaria en la eliminación del contaminante	[197]
Fibra de carbón activado	Fenol	Semicontinuo; 25°C; flujo 1.5 L/min; 4 g/L FCA	Actividad catalítica notable en la eliminación de fenol; regeneración in-situ de ACF durante la ozonización, aunque modifica sus propiedades químicas y texturales	[198]
GAC	Polifenoles	Semicontinuo; pH 2.5, 5; 25°C; flujo 30 L/h; 10 g/L CA	Identificación de subproductos de reacción; mejora la eliminación de TOC; generación de H ₂ O ₂	[199]
CA (0.1-0.3 mm), oxidado con HNO ₃	Ácido oxálico, ácido oxámico	Semicontinuo; pH 3, 7; 25°C; flujo 0.15 L/min; 0.5 g/L CA	Efecto del pH, presencia de atrapadores de radicales y química superficial; propone mecanismo; mejor resultado con CA básicos	[200]

4.3.2. Procesos avanzados de oxidación basados en la radiación UV

La excelente capacidad de los radicales hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos ha hecho que se invierta un gran esfuerzo por parte de los investigadores para explorar su generación fotoquímica. En la naturaleza es común encontrar compuestos que pueden descomponerse mediante reacciones fotoquímicas por aplicación de luz solar. Esta degradación depende de la longitud de onda de la radiación (λ), de la capacidad de absorción molar del compuesto (ϵ) y de su rendimiento cuántico (Φ) [201]. Estos parámetros están relacionados por la siguiente ecuación:

$$\Phi_{\lambda} = \frac{k_{\lambda}}{2.303 \cdot E_{\lambda} \cdot \epsilon_{\lambda}} \quad (I.1)$$

k_{λ} : Constante cinética de degradación a una determinada λ (s^{-1})

E_{λ} : Energía emitida por la fuente ($Einstein \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$)

ϵ_{λ} : Coeficiente de absorción del compuesto a la λ considerada ($m^2 \cdot mol^{-1}$)

Φ_{λ} : Rendimiento cuántico a la λ considerada ($mol \cdot Einstein^{-1}$)

La radiación más utilizada para la fotólisis es aquella con una λ comprendida entre 200-400 nm; ésta pertenece a la región del espectro ultravioleta. La estructura de la molécula determinará si ésta es capaz de absorber un tipo de radiación e incrementar su energía de forma que alcance un estado excitado, pudiendo llegar a la ruptura de enlaces y, por lo tanto, a su degradación.

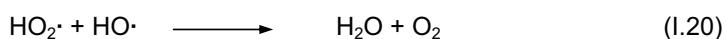
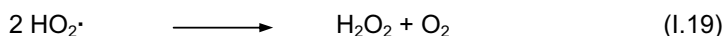
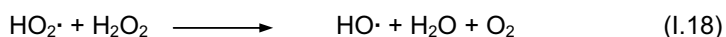
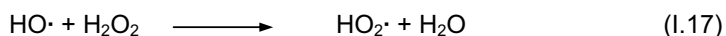
En el caso de que los compuestos no lleguen a ser degradados por fotólisis directa, sigue existiendo la posibilidad de lograrlo, mediante vía indirecta, por generación de radicales. El uso de estas tecnologías para un proceso avanzado de oxidación tiene múltiples ventajas frente a las no fotoquímicas:

- En ocasiones, algunos de los contaminantes sufren fotólisis directa.
- No es necesario añadir reactivos químicos.
- Reduce la cantidad requerida de ciertos oxidantes en sistemas combinados.
- Se ven afectados en menor medida por cambios drásticos de pH.

En el sistema UV/H₂O₂, la ruptura de la molécula de H₂O₂ mediante el uso de fotones tiene un gran rendimiento cuántico ($\Phi_{HO\cdot} = 0.98$), por lo que produce, prácticamente, dos radicales HO \cdot por cada molécula de H₂O₂ [202]. Un inconveniente a tener en

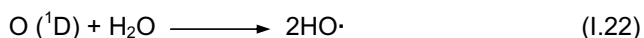
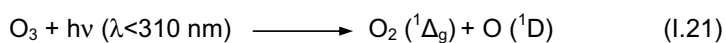
cuenta es el bajo coeficiente de absorción molar del H_2O_2 , lo que hace necesario establecer condiciones de flujo turbulento para evitar que zonas de la disolución queden sin tratar. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que el anión hidropéroxido (HO_2^-) presenta una absorptividad mayor que el H_2O_2 [202].

El bajo coeficiente de absorción molar del H_2O_2 podría compensarse aumentando la cantidad del reactivo, sin embargo, los radicales $\text{HO}\cdot$ generados también pueden reaccionar con el H_2O_2 , sobre todo si éste se encuentra en altas concentraciones (Reacciones I.17-20). Por lo tanto, un exceso de H_2O_2 inhibe el proceso de degradación de contaminantes en disolución.



Una modificación que presenta grandes posibilidades es la combinación del reactivo Fenton [203] con radiación UV [204-206]. Este sistema, conocido como Foto-Fenton, potencia la eficacia del proceso debido a que se produce la reducción del Fe^{3+} , generado en el proceso de formación del radical $\text{HO}\cdot$, pudiendo intervenir nuevamente en la generación del radical.

Aunque el potencial de la radiación ultravioleta para la degradación de compuestos orgánicos es muy elevado, su combinación con el ozono es una opción muy atractiva con objeto de mejorar, aún más, la eficacia depurativa del tratamiento de las aguas. El proceso de ozonización acoplado con radiación ultravioleta es una de las técnicas de oxidación química más efectivas para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que es capaz de oxidar sustancias orgánicas a temperatura ambiente, con la consiguiente generación de productos inocuos para el ambiente. Al igual que el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, al someter el O_3 a radiación UV se provoca la generación de radicales hidroxilo en disolución [207]. Las reacciones implicadas en este proceso son las siguientes [208].



Prengle y col. [209] fueron los primeros investigadores en comprobar la aplicación del sistema basado en el uso de O_3/UV con fines depurativos. Posteriormente, Peyton y col. [210,211] analizaron la efectividad del sistema O_3/UV para la eliminación de microcontaminantes estudiando el mecanismo por el que transcurre este proceso [212]. Además, comprobaron que, para aquellos compuestos en los que la absorción de luz UV no produce su degradación, el comportamiento frente al proceso O_3/UV es muy similar al del sistema O_3/H_2O_2 [202].

El sistema O_3/UV ha sido aplicado, especialmente, en la oxidación de derivados aromáticos [213-215], pero, posteriormente, también ha sido estudiado para la eliminación de fármacos [216,217], pesticidas [218] y otros compuestos orgánicos [219,220], mostrando una gran efectividad.

Una alternativa para generar radicales libres es llevar a cabo la fotólisis sobre la superficie de un semiconductor; ésta es la base de la fotocatalisis heterogénea, que consiste en la absorción, directa o indirecta, de energía radiante, visible o ultravioleta, por un sólido que, en su forma excitada, actúa como catalizador para producir reacciones de degradación de los compuestos situados en la interfase [221]. Existen bastantes materiales semiconductores con las características apropiadas para ser empleados como fotocatalizadores; sin embargo, los más adecuados son aquellos que, además de ser estables y económicamente asequibles, requieren una radiación no demasiado energética, interesando, especialmente, aquellos que son activos con la radiación del espectro visible. En bibliografía se pueden encontrar estudios de diferentes fotocatalizadores como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , óxidos de Fe , WO_3 , ZrO_2 , CeO_2 , ZnS y CdS ; con todos ellos se han obtenido buenos resultados en la eliminación de numerosos contaminantes [222-224].

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 aguas naturales [225,226].

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 comparado con la fotooxidación directa [227].

En la actualidad, la irradiación con luz UV es un método bastante establecido para la desinfección de aguas [228] y una tecnología en crecimiento para la purificación de aguas residuales contaminadas con fármacos [229,230]. Así, la fotólisis y los procesos fotoquímicos deberían ser considerados como importantes procesos de eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas [225,226].

En el caso particular del ibuprofeno, uno de los anti-inflamatorios que con mayor frecuencia se encuentra en las aguas, no absorbe eficientemente la luz solar, por lo que puede desestimarse, a priori, el uso de la fotooxidación directa [231,232]. En cambio, el naproxeno, otro anti-inflamatorio común, es susceptible de fotodegradarse [226]; sin embargo, existen varios estudios que identifican algunos de los productos de la fotooxidación del naproxeno [232-236] y, desafortunadamente, revelan que estos productos presentan mayor toxicidad que el fármaco del que provienen [237]. Del mismo modo, en la fotodegradación del Triclosan y Triclocarban se producen clorodioxinas y cloroanilinas, respectivamente, y ambos subproductos son muy tóxicos y persistentes en las aguas [238].

El diclofenaco se descompone rápidamente por fotooxidación directa, indicando que esta vía es uno de los mecanismos principales de su degradación [234,239-241]. Sin embargo, los estudios realizados sobre la oxidación del diclofenaco mediante el sistema UV/ H_2O_2 muestran como resultado la degradación del fármaco con un 39% de mineralización a los 90 minutos de tratamiento [242]. Asimismo, la degradación del diclofenaco mediante el sistema Foto-Fenton indica la completa oxidación del fármaco original a los 60 minutos y su mineralización total a los 100 minutos de irradiación solar [243,244].

Los estudios llevados a cabo sobre la fotodegradación del ácido clofibrico muestran que la presencia de nitratos y ácidos húmicos en las aguas incrementa la velocidad de degradación del fármaco, lo que es debido a la generación de radicales [239]. Por otro lado, la presencia del TiO_2 en los tratamientos fotocatalíticos facilita la degradación del

ácido clofibrico en una gran cantidad de subproductos aromáticos y alifáticos [245,246].

El comportamiento fotoquímico de la carbamazepina ha sido estudiado por diversos grupos de investigación [162,239,242,245-247]; éstos han encontrado que el mayor subproducto de su degradación es una epoxicarbamazepina, junto con otros compuestos que están todavía por identificar. Además, la fotólisis directa de la carbamazepina en agua ultrapura da lugar a una gran cantidad de intermedios durante la fotodegradación, siendo la acridina uno de los subproductos que presenta mayor carácter mutagénico y carcinogénico [248]. Se ha investigado, también, la fotocatalisis con TiO_2 ($\lambda < 413 \text{ nm}$) de este fármaco, estudiando su comportamiento en presencia de materia orgánica natural, así como la influencia en la velocidad de degradación cuando se encuentra en presencia de una mezcla de fármacos [246].

Las sulfonamidas son antibióticos ampliamente utilizados en las piscifactorias, en distintas aplicaciones veterinarias y en el tratamiento de las infecciones respiratorias y urinarias de seres humanos. En la fotooxidación del sulfametoxazol se ha conseguido caracterizar cinco de los subproductos [249], y se ha comprobado que la presencia de 1 mM de H_2O_2 en agua pura potencia significativamente la velocidad de degradación, lo que sugiere la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ en el medio [247].

Los estudios sobre la degradación de los antibióticos derivados de la familia de las fluoroquinolonas han demostrado que la mayoría de estos fármacos son foto-activos [250-252] y dan lugar a compuestos formados por anillos de piperazina como productos de la fotólisis [247,252].

Andreozzi y colaboradores [163] comprobaron que, en general, no se alcanza la completa mineralización de una serie de compuestos farmacéuticos (carbamazepina, ácido clofibrico, diclofenaco, sulfametoxazol, ofloxacina y propanolol) con las dosis usuales de ozono en las plantas de tratamientos de aguas, dando lugar a la formación de subproductos de oxidación que, en algunos casos, incrementan la toxicidad del sistema. Estos autores redujeron la toxicidad, al cabo de un minuto de tratamiento, de aguas sintéticas contaminadas con estos fármacos mediante el uso del sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Estudios recientes [253] han demostrado que la fotogeneración de especies altamente reactivas, como son los radicales HO·, limitan la persistencia en el medio acuoso de algunos de los subproductos generados en la fotólisis directa de estos microcontaminantes emergentes. Así, en la degradación de un gran número de contaminantes por estos radicales oxidantes, las constantes específicas de velocidad son del orden de 10^7 - 10^{10} M⁻¹s⁻¹ [253]. De ahí, el gran interés que están despertando en la comunidad científica todos los procesos basados en la generación de radicales HO· para la eliminación de fármacos de las aguas. En la Tabla I.7 se recogen algunas características de las publicaciones más representativas relacionadas con el uso de PAOs basados en la radiación UV para la eliminación de fármacos de las aguas.

Tabla I.7. Publicaciones más relevantes sobre la eliminación de fármacos de las aguas mediante PAOs basados en la radiación UV.

Fármaco	Grupo/tipo/uso	Tratamiento	Condiciones experimentales	Observaciones	Eliminación %	Año	Ref.
Carbamazepina	Antiepiléptico	UV/H ₂ O ₂	[C] ₀ =7.1 mg/L LP-Hg lamp (2.51·10 ⁻⁶ E·s ⁻¹) [H ₂ O ₂]=5 y 10 mM; pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min	Agua sintética Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos	100 (en 2 min)	2004	[163]
Clofibrico, ácido	Metabolito de regulador lipídico	UV/H ₂ O ₂	LP-Hg lamp (17 W); (2.7×10 ⁻⁶ Eins·s ⁻¹); [C] ₀ =1.0·10 ⁻³ M; [H ₂ O ₂] ₀ =1, 10,20 y 30 mM; 298 K; 60 min.	k _{OH} =2.38·10 ⁹ M ⁻¹ ·s ⁻¹ φ=1.08·10 ⁻² mol·E ⁻¹ (pH=5.5) [TOC] ₀ =120 mg/L	100 90 (TOC)	2003	[166]
		UV/H ₂ O ₂	[C] ₀ =11.2 mg/L LP-Hg lamp (2.51·10 ⁻⁶ E·s ⁻¹) [H ₂ O ₂]=5 y 10 mM; pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min	Agua sintética Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos	100 (en 2 min)	2004	[163]
Diclofenaco	Anti-inflamatorio	UV/H ₂ O ₂	[C] ₀ =2.8 mg/L LP-Hg lamp (2.51·10 ⁻⁶ E·s ⁻¹) [H ₂ O ₂]=5 y 10 mM; pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min	Agua sintética Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos	100 (en 2 min)	2004	[163]
Lincomicina	Antibiótico, macrólidos	UV/H ₂ O ₂	[C] ₀ =0.03 mM LP lamp (254 nm) [t-BuOH]= 10 mM	k _{OH} =4.37·10 ⁹ M ⁻¹ ·s ⁻¹ (pH 5.5) k _{OH} =4.59·10 ⁹ M ⁻¹ ·s ⁻¹ (pH 7.5) φ=1.1·10 ⁻⁴ (pH 5.5) φ=1.3·10 ⁻⁴ (pH 7.5) Sin toxicidad en 1h e independiente del pH	≈ 80 (en 3 min)	2006	[169]

Metronidazol	Antibiótico, antibacteriano	UV UV/H ₂ O ₂ Fenton Foto-Fenton	LP lamp 254 nm (1.5 mW·cm ⁻²); MP lamp 200-400 nm (1.9 mW·cm ⁻²); [C] ₀ =6.0 μM; pH 6.0; [H ₂ O ₂]=25 y 50 mg/L [Fe ²⁺]=3, 6 y 12 μM (pH 3.5) [C] ₀ =560 μg/L LP-Hg lamp (2.51·10 ⁻⁶ E·s ⁻¹) [H ₂ O ₂]=5 y 10 mM; pH 7.6; 298 K; 1, 2 y 5 min pH=3; 30 min; [Fe ³⁺]=1.5 mM; [H ₂ O ₂]=25 mM	φ=0.0033 mol·E ⁻¹ ·LP φ=0.0080 mol·E ⁻¹ ·MP Cinética de pseudo 1 ^{er} orden para UV y UV/H ₂ O ₂ Cinética de 2 ^o orden para Fenton y Foto-Fenton	6-12	2006	[254]
					58-67		
					53-76		
					74-94		
Ofloxacina	Antibiótico, fluoroquinolonas	UV/H ₂ O ₂	Agua sintética. Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos	100 (en 2 min)	2004	[163]	
Penicilina G (Procaina bencilpenicilina)	Antibiótico β-Lactámico	Foto-Fenton	COD ₀ =600 mg/L TOC ₀ =450 mg/L BOD ₅ =53 mg/L	56 (COD) 42 (TOC)	2004	[255]	
Penicilina (amoxicilina + ac. clavulánico)	Antibiótico β-Lactámico	UV	Fotólisis directa UV-C LP-Hg lamp (21W) (1.73·10 ⁻⁴ E·ins/L/s) [C] ₀ =400 mg/L; pH 7; 1h	Inefectivo 0 (TOC) 0 (COD)	2004	[172]	
		UV/H ₂ O ₂	LP-Hg lamp (21W) (1.73·10 ⁻⁴ E·ins/L/s) [C] ₀ =400 mg/L; pH 7; 1h; H ₂ O ₂ (30-40 mM)	Inefectivo 6-10 (TOC) 11-22 (COD)			
		Foto-Fenton	LP-Hg lamp (21W) (1.73·10 ⁻⁴ E·ins/L/s) [C] ₀ =400 mg/L; pH 3; 1h; 20 mM H ₂ O ₂ ; 2 mM Fe ²⁺ ·Fe ³⁺	conversión completa 51-42 (TOC) 56-66 (COD)			
Sulfametoxazol	Antibiótico, sulfonamida	UV/H ₂ O ₂	Agua sintética Medida de toxicidad (Rotokit) con algas y con rotíferos. Sin generación de productos tóxicos	100 (en 2 min)	2004	[163]	

4.3. Procesos avanzados de oxidación basados en la radiación gamma

La radiólisis se basa en la generación de radicales, electrones altamente reactivos, iones y moléculas neutras, por exposición de las aguas a radiaciones electromagnéticas de alta energía [256-258]. Para ello, se suelen utilizar rayos X o radiación gamma emitidas por fuentes radiactivas de ^{60}Co ($t_{1/2} = 5'271$ años, $E_{\gamma} = 1'173$ y $1'332$ MeV) y ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30'170$ años, $E_{\gamma} = 0'661$ MeV), o bien aceleradores lineales de electrones.

Al irradiar el agua con radiaciones ionizantes, éstas van perdiendo paulatinamente su energía a través de colisiones inelásticas con las moléculas de agua, produciéndose la ionización o excitación de estas moléculas. A través de un complejo mecanismo, se forman radicales muy activos como son: e_{aq}^{-} , $\text{H}\cdot$ y $\text{HO}\cdot$, iones como H_3O^{+} y moléculas estables como: O_2 , H_2 , H_2O_2 , (Fig. I.10). Todas estas especies químicas son productos radiolíticos primarios que van a ser los que, posteriormente, originen modificaciones en las moléculas de contaminante y den lugar a su degradación. Por lo tanto, el proceso de degradación o mineralización de los microcontaminantes presentes en el agua consta de las siguientes etapas:

- Formación de radicales libres activos (sucede en tiempos del orden de 10^{-10} s).
- Difusión de los radicales (tiempo del orden de 10^{-3} s).
- Reacciones inducidas entre los productos radiolíticos primarios y las moléculas de contaminante.

Los procesos químicos involucrados en la radiólisis del agua por radiaciones ionizantes han sido estudiados y documentados con el fin de que este tratamiento pueda ser utilizado eficazmente en el tratamiento de aguas [259]. La radiólisis del agua también ha sido ampliamente estudiada para conocer los efectos biológicos producidos por las radiaciones ionizantes sobre los seres vivos [260], ya que la molécula de agua es la más abundante en el cuerpo humano, del orden del 65% del peso de un adulto, y, por lo tanto, la que presenta una mayor probabilidad de interacción con la citada radiación gamma.

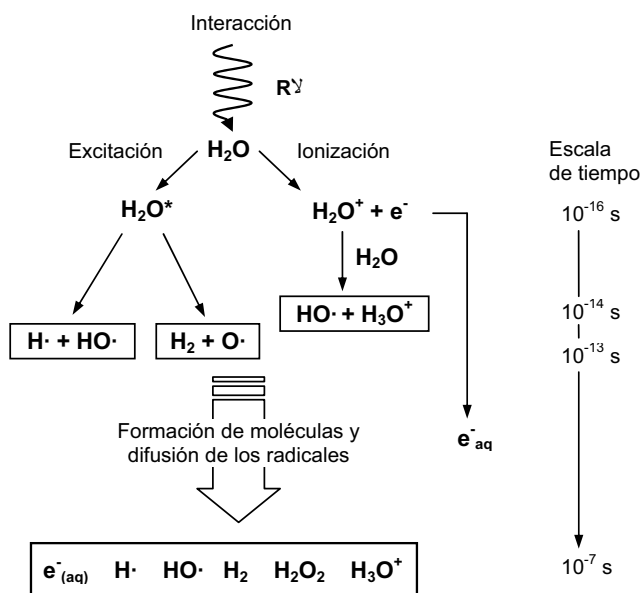


Figura I.10. Especies generadas en la radiólisis del agua pura a pH neutro.

Estos procesos, basados en radiaciones electromagnéticas de alta energía, resultan más económicos y eficientes a gran escala que otros procesos usados para la eliminación de microcontaminantes persistentes de las aguas [261,262]. A diferencia de las radiaciones UV, en las que parte de los fotones son absorbidos por el contaminante, la radiación gamma presenta una gran probabilidad de que su energía sea absorbida por las moléculas de agua, produciendo la radiólisis de la misma y generando las especies mencionadas anteriormente (Fig. I.10).

De las especies primarias originadas por la interacción de la radiación gamma con las moléculas de agua, e^-_{aq} , $H\cdot$ y $HO\cdot$, las dos primeras actúan como fuertes agentes reductores y el radical hidroxilo, como oxidante fuerte. Por esta razón, algunos autores se refieren a estos tratamientos como Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción (PAO/Rs) [263]. En la Tabla I.8 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 [264].

La gran eficiencia que presenta esta tecnología en la eliminación de microcontaminantes persistentes en las aguas está despertando una especial atención en la aplicación de estos sistemas de tratamiento en la eliminación de los compuestos

farmacéuticos [175,263,265,266]. El desconocimiento de esta tecnología, de sus rendimientos y de las condiciones de seguridad con las que se debe trabajar, hace que no esté totalmente difundida [150,263,265]. Hoy en día existen algunas plantas de tratamiento de aguas en varios países que aplican este sistema, sin embargo, su utilización no está demasiado extendida.

Tabla I.8. Concentración de especies reactivas generadas en agua pura en función de las dosis habituales de irradiación gamma.

Dosis absorbida (kGy)	Concentración (mM)			
	e_{aq}^-	$H\cdot$	$HO\cdot$	H_2O_2
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

Existen muy pocas publicaciones relacionadas con el uso de la radiación gamma para eliminar fármacos de las aguas. Varios estudios han revelado que antibióticos como los β -Lactámicos, que no son eliminados en los tratamientos de una EDAR convencional, son destruidos cuando se usan estas nuevas tecnologías. Concretamente, en un estudio realizado en 2008 [265], se irradiaron un grupo de antibióticos β -Lactámicos con un acelerador lineal de electrones y con una fuente radiactiva de ^{137}Cs , concluyendo que la combinación de especies oxidantes ($HO\cdot$) y reductoras ($H\cdot$, e_{aq}^-) lograron una eficiencia del 81, 92 y 95 % en la eliminación de penicilina V, penicilina G y amoxicilina, respectivamente. En la Tabla I.9 se muestran los detalles de esta publicación y los resúmenes de los artículos más relevantes encontrados en la bibliografía sobre la eliminación de fármacos mediante radiación gamma.

En un amplio estudio realizado recientemente por Cooper y col. [263] sobre la radiación gamma y la aplicación de los PAO/Rs, se analizó la eficiencia de estos sistemas sobre los tres tipos de contaminantes que más pueden llegar a preocupar en una planta de tratamiento: i) los subproductos de la desinfección (THMs), ii) los compuestos farmacéuticos, representativos de los contaminantes emergentes y iii) el atrapador de radicales natural más común, la materia orgánica natural. Los fármacos seleccionados en este trabajo de investigación fueron las sulfonamidas, una familia de

antibióticos que prevalecen en el medio acuático en concentraciones de hasta 1.9 µg/L [15,34,42,267]. Los valores de las constantes específicas de velocidad de reacción obtenidos para cuatro sulfonamidas fueron del orden de $8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, para el radical $\text{HO}\cdot$, y en torno a $2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, para el electrón hidratado (e_{aq}^-). La eficiencia del radical $\text{HO}\cdot$ en la eliminación de las cuatro sulfonamidas fue de hasta el 53 %; en cambio, el porcentaje de eliminación debido al e_{aq}^- fue de hasta el 70 % en algunos de los casos. Los resultados mostraron que la complementación de ambos radicales en los PAO/Rs puede suponer una gran ventaja frente a los sistemas que sólo generan radicales $\text{HO}\cdot$.

Tabla I.9. Publicaciones más relevantes sobre la eliminación de fármacos de las aguas mediante radiación gamma.

Fármaco	Grupo/tipo/uso	Condiciones experimentales	Observaciones	Eliminación	Año	Ref.
Metropolol	β -Bloqueante	e-Beam y fuente de ^{60}Co [C] ₀ =1 mg/mL Dosis hasta 50 kGy Saturación con N ₂	Diferencia en la eficiencia entre e-Beam y ^{60}Co . Sin influencia del pH (3 a 11). Influencia de excipientes (CINa, 1,2-propanodiol y manitol). Cuantificación de subproductos. Simulación computacional. $k_{\text{OH}}=5.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{e}}(\text{aq})=6.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	100 % Dosis (e-Beam): 57kGy 98.5 % Dosis (^{60}Co): 50kGy	2006	[268]
Cefaclor	Antibiótico, β -Lactámico	Fuente de ^{60}Co [C] ₀ = 30 mg/L Uso de MeOH y tiourea Saturación con O ₂ y N ₂ O	Cálculo de la eficiencia (G-value) Estudio cinético Influencia de la conc. inicial Efecto de atrapadores de radicales	100 % Dosis: 1kGy; TOC: 100 % saturado con N ₂ O. Dosis: 20 kGy	2008	[266]
Sulfametoxazol	Antibiótico, sulfonamida	Fuente de ^{60}Co y e-Beam. Dosis hasta 8.5 kGy Saturación con N ₂ O para aislar HO \cdot . Altas conc. de t-BuOH para aislar e $_{\text{aq}}^{-}$. Bajas conc. de t-BuOH a pH ácido para aislar H \cdot .	$k_{\text{OH}}=(8.5\pm 0.3) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{e}}(\text{aq})=(1.00\pm 0.03) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	53±8 % (debido a HO \cdot) 71±10 % (debido a e $_{\text{aq}}^{-}$)	2008	[263]
Amoxicilina	Antibiótico, β -Lactámico	e-Beam (E = 8 MeV); Pulsos 3-5 Gy cada 2-3 ns; Fuente de ^{137}Cs : Tasa de irradiación (4.2-0.5)·10 ³ Gy/h.	$k_{\text{OH}}=(6.94\pm 0.44) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{e}}(\text{aq})=(3.47\pm 0.07) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	95 % (combinación de HO \cdot y e $_{\text{aq}}^{-}$) (Dosis: 2.56±0.06 kGy para degradar el 50 %)	2008	[265]
Penicilina G (Procaina bencilpenicilina)	Antibiótico β -Lactámico	[C] ₀ =1 mM; Agua ultrapura; pH 7 (buffer fosfato 5mM) Saturación con: N ₂ ó N ₂ O para experimentos de e $_{\text{aq}}^{-}$ ó HO \cdot respectivamente. Presencia de isopropanol 0.10 M (radical H \cdot y HO \cdot scavenger) en experimentos de e $_{\text{aq}}^{-}$. Productos: mezcla de compuestos fenólicos.	$k_{\text{OH}}=(7.97\pm 0.11) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{e}}(\text{aq})=(3.92\pm 0.10) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	92 % (combinación de HO \cdot y e $_{\text{aq}}^{-}$) (Dosis: 2.41±0.11 kGy para degradar el 50 %)		
Penicilina V (fenoximetil penicilina)	Antibiótico β -Lactámico		$k_{\text{OH}}=(8.76\pm 0.28) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{e}}(\text{aq})=(5.76\pm 0.24) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	81 % (combinación de HO \cdot y e $_{\text{aq}}^{-}$) (Dosis: 2.30±0.02 kGy para degradar el 50 %)		

5. OBJETIVOS DEL TRABAJO DESARROLLADO EN LA PRESENTE TESIS DOCTORAL

“La conservación del agua debe potenciarse intensificando la investigación científica, formando especialistas y mediante una información pública adecuada”

Artículo 9º. Carta Europea del Agua, 1968

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es estudiar la eliminación de antibióticos, concretamente nitroimidazoles, del agua mediante procesos de adsorción/bioadsorción en carbones activados y usando diferentes tecnologías basadas en la ozonización, fotooxidación y radiólisis de estos contaminantes. Los nitroimidazoles seleccionados para este estudio son: Metronidazol, Dimetridazol, Tinidazol y Ronidazol. Así, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar son:

1. Valorar la utilidad de los carbones activados como adsorbentes en la eliminación de nitroimidazoles de las aguas.

En este objetivo se pretende analizar la viabilidad de los carbones activados, tanto comerciales como preparados en nuestro laboratorio, como adsorbentes de nitroimidazoles 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. Los resultados obtenidos, en todos los casos, se relacionarán con las características texturales y grupos químicos superficiales de los carbones. En este apartado se estudiarán: la influencia de las variables operacionales, cinética del proceso y mecanismos que controlan estos procesos, con el fin de aumentar la efectividad de los mismos en la extracción de estos contaminantes de las aguas.

2. Estudiar los procesos de bioadsorción de los nitroimidazoles mediante el uso simultáneo de carbón activado y bacterias.

Con objeto de potenciar el rendimiento en los procesos de extracción de los contaminantes, se analizará la influencia de las bacterias en estos procesos. Se estudiarán los procesos de bioadsorción de los nitroimidazoles, así como su posible degradación previa a la adsorción de los mismos por el carbón activado.

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 nitroimidazoles sobre el carbón activado en presencia de bacterias con los correspondientes al proceso de eliminación de contaminantes 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 y carbón activado en la eliminación de nitroimidazoles.

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, tanto en régimen estático como en continuo, estudiando: la influencia de las variables operacionales, cinética de los procesos y su modelación matemática. En todos los casos, los resultados se compararán con los correspondientes a la ozonización directa de los contaminantes.

4. Analizar los procesos de degradación de los nitroimidazoles de las aguas por fotooxidación directa e indirecta.

La fotooxidación de los contaminantes se estudiará usando radiación UV y evaluando la influencia de las variables operacionales, cinética de los procesos y la modelación matemática de los mismos. Además, se estudiará la influencia de diferentes compuestos fotosensibilizadores presentes en el medio.

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

Con este objetivo se pretende conocer las posibilidades que presenta este novedoso proceso avanzado de oxidación/reducción para eliminar nitroimidazoles 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.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Orozco Barrenetxea, A. Pérez serrano, M.N. González Delgado, F.J. Rodríguez Vida, J.M. Alfayate blanco. Contaminación Ambiental. Una Visión Desde La Química, Thomson, Madrid (2002).
- [2] Central Intelligence Agency. The World Factbook. (2008) <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/index.html>.
- [3] V.L. Cunningham, M. Buzby, T. Hutchinson, F. Mastrocco, N. Parke, N. Roden. Effects of Human Pharmaceuticals on Aquatic Life: Next Steps. *Environmental Science and Technology*. 40, 3456 (2006).
- [4] D. Calamari. Assessment of Persistent and Bioaccumulating Chemicals in the Aquatic Environment. *Toxicology*. 181, 183 (2002).
- [5] M.L. Richardson, J.M. Bowron. The Fate of Pharmaceutical Chemicals in the Aquatic Environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 37, 1 (1985).
- [6] C.G. Daughton, T.A. Ternes. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives*. 107, 907 (1999).
- [7] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada. Ecotoxicology of Human Pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*. 76, 122 (2006).
- [8] P.K. Jjemba. Excretion and Ecotoxicity of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 63, 113 (2006).
- [9] M. Petrović, M.D. Hernando, M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló. Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for the Analysis of Pharmaceutical Residues in Environmental Samples: A Review. *Journal of Chromatography A*. 1067, 1 (2005).
- [10] M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló. Determination of Antimicrobial Residues and Metabolites in the Aquatic Environment by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 386, 973 (2006).
- [11] T. Ternes, A. Joss. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Micropollutant Challenge for Urban Water Management. *Water* 21, 53 (2006).
- [12] R. Kanda, P. Griffin, H.A. James, J. Fothergill. Pharmaceutical and Personal Care Products in Sewage Treatment Works. *Journal of Environmental Monitoring*. 5, 823 (2003).
- [13] H. Fahlenkamp, C.B. Hannich, E. Möhle, T. Nöthe, T. Ries. Eintrag Und Elimination Von gefährlichen Stoffen in Kommunalen Klaranlagen. *Chemie-Ingenieur-Technik*. 76, 1179 (2004).
- [14] F. Hernández, J.V. Sancho, M. Ibáñez, C. Guerrero. Antibiotic Residue Determination in Environmental Waters by LC-MS. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 26, 466 (2007).
- [15] G.R. Boyd, H. Reemtsma, D.A. Grimm, S. Mitra. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Surface and Treated Waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*. 311, 135 (2003).
- [16] J.E. Drewes, T. Heberer, T. Rauch, K. Reddersen. Fate of Pharmaceuticals during Ground Water Recharge. *Ground Water Monitoring and Remediation*. 23, 64 (2003).
- [17] S.D. Richardson. Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*. 78, 4021 (2006).
- [18] K. Kümmerer. Significance of Antibiotics in the Environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 52, 5 (2003).

- [19] S.K. Khetan, T.J. Collins. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chemical Reviews*. 107, 2319 (2007).
- [20] K. Kümmerer. Resistance in the Environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 54, 311 (2004).
- [21] N. Kemper. Veterinary Antibiotics in the Aquatic and Terrestrial Environment. *Ecological Indicators*. 8, 1 (2008).
- [22] K. Bush. Antimicrobial Agents. *Current Opinion in Chemical Biology*. 1, 169 (1997).
- [23] C.A. Lipinski, F. Lombardo, B.W. Dominy, P.J. Feeney. Experimental and Computational Approaches to Estimate Solubility and Permeability in Drug Discovery and Development Settings. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 23 (1-3), 3-25 (1997).
- [24] A.B.A. Boxall, D.W. Kolpin, B. Halling-Sørensen, J. Tolls. Are Veterinary Medicines Causing Environmental Risks? *Environmental Science and Technology*. 37, 286A (2003).
- [25] R.B. Silverman, S.J. Hoffman. The Organic Chemistry of Mechanism-Based Enzyme Inhibition: A Chemical Approach to Drug Design. *Medicinal Research Reviews*. 4, 415 (1984).
- [26] T. Heberer. Tracking Persistent Pharmaceutical Residues from Municipal Sewage to Drinking Water. *Journal of Hydrology*. 266, 175 (2002).
- [27] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 35, 401 (2005).
- [28] T. Ternes. Pharmaceuticals and Metabolites as Contaminants of the Aquatic Environment - an Overview. *ACS Division of Environmental Chemistry, Preprints*. 40, 98 (2000).
- [29] J.E. Drewes, P. Fox, M. Jekel. 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*. 36, 1633 (2001).
- [30] X.S. Miao, B.G. Koenig, C.D. Metcalfe. Analysis of Acidic Drugs in the Effluents of Sewage Treatment Plants using Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 952, 139 (2002).
- [31] B. Soulet, A. Tauxe, J. Tarradellas. Analysis of Acidic Drugs in Swiss Wastewaters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 82, 659 (2002).
- [32] A.C. Alder, C.S. Mc Ardell, E.M. Golet, S. Ibric, E. Molnar, N.S. Nipales, W. Giger. Occurrence and Fate of Fluoroquinolone, Macrolide, and Sulfonamide Antibiotics during Wastewater Treatment and in Ambient Waters in Switzerland. *ACS Symposium Series*. 791, 56 (2001).
- [33] B. Halling-Sørensen. Inhibition of Aerobic Growth and Nitrification of Bacteria in Sewage Sludge by Antibacterial Agents. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 40, 451 (2001).
- [34] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhøft, S.E. Jørgensen. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review. *Chemosphere*. 36, 357 (1998).
- [35] T.A. Ternes. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Water Research*. 32, 3245 (1998).
- [36] T.A. Ternes, M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer, R.D. Wilken, M. Servos. Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*. 225, 81 (1999).

- [37] T. Heberer, D. Feldmann, K. Reddersen, H.J. Altmann, T. Zimmermann. Production of Drinking Water from Highly Contaminated Surface Waters: Removal of Organic, Inorganic, and Microbial Contaminants Applying Mobile Membrane Filtration Units. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*. 30, 24 (2002).
- [38] G.R. Boyd, H. Reemtsma, D.A. Grimm, S. Mitra. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Surface and Treated Waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment*. 311, 135 (2003).
- [39] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science and Technology*. 36, 3855 (2002).
- [40] P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, A.K. Henderson, D.B. Reissman. Persistence of Pharmaceutical Compounds and Other Organic Wastewater Contaminants in a Conventional Drinking-Water-Treatment Plant. *Science of the Total Environment*. 329, 99 (2004).
- [41] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis. Pharmaceuticals: A Threat to Drinking Water? *Trends in Biotechnology*. 23, 163 (2005).
- [42] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K.L. Kratz. Occurrence of Antibiotics in the Aquatic Environment. *Science of the Total Environment*. 225, 109 (1999).
- [43] A. Putschew, S. Wischnack, M. Jekel. Occurrence of Triiodinated X-Ray Contrast Agents in the Aquatic Environment. *Science of the Total Environment*. 255, 129 (2000).
- [44] T.A. Ternes, R. Hirsch. Occurrence and Behavior of X-Ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environmental Science and Technology*. 34, 2741 (2000).
- [45] A.C. Belfroid, A. Van Der Horst, A.D. Vethaak, A.J. Schäfer, G.B.J. Rijs, J. Wegener, W.P. Cofino. Analysis and Occurrence of Estrogenic Hormones and their Glucuronides in Surface Water and Waste Water in the Netherlands. *Science of the Total Environment*. 225, 101 (1999).
- [46] S. Castiglioni, R. Fanelli, D. Calamari, R. Bagnati, E. Zuccato. Methodological Approaches for Studying Pharmaceuticals in the Environment by Comparing Predicted and Measured Concentrations in River Po, Italy. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 39, 25 (2004).
- [47] I. Rodríguez, J.B. Quintana, J. Carpinteiro, A.M. Carro, R.A. Lorenzo, R. Cela. Determination of Acidic Drugs in Sewage Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry as Tert.-Butyldimethylsilyl Derivatives. *Journal of Chromatography A*. 985, 265 (2003).
- [48] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema. Removal of Cosmetic Ingredients and Pharmaceuticals in Sewage Primary Treatment. *Water Research*. 39, 4790 (2005).
- [49] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. 36, 1202 (2002).
- [50] X.S. Miao, F. Bishay, M. Chen, C.D. Metcalfe. Occurrence of Antimicrobials in the Final Effluents of Wastewater Treatment Plants in Canada. *Environmental Science and Technology*. 38, 3533 (2004).
- [51] A.B. Boxall, L.A. Fogg, P.A. Blackwell, P. Kay, E.J. Pemberton, A. Croxford. Veterinary Medicines in the Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 180, 1 (2004).

- [52] A. Wennmalm, B. Gunnarsson. Public Health Care Management of Water Pollution with Pharmaceuticals: Environmental Classification and Analysis of Pharmaceutical Residues in Sewage Water. *Drug Information Journal*. 39, 291 (2005).
- [53] W.C. Lin, H.C. Chen, W.H. Ding. Determination of Pharmaceutical Residues in Waters by Solid-Phase Extraction and Large-Volume on-Line Derivatization with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1065, 279 (2005).
- [54] J.B. Ellis. Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Urban Receiving Waters. *Environmental Pollution*. 144, 184 (2006).
- [55] H.J. Stan, T. Heberer. Pharmaceuticals in the Aquatic Environment. *Analisis*. 25, (1997).
- [56] T. Heberer, U. Dünbnier, C. Reilich, H.J. Stan. Detection of Drugs and Drug Metabolites in Ground Water Samples of a Drinking Water Treatment Plant. *Fresenius Environmental Bulletin*. 6, 438 (1997).
- [57] J. Donn, M. Mendoza, J. Pritchard. AP Probe Finds Drugs in Drinking Water. Associated Press. (2008).
- [58] C.H. Huang, J.E. Renew, K.L. Smeby, K. Pinkerston, D.L. Sedlak. Assessment of Potential Antibiotic Contaminants in Water and Preliminary Occurrence Analysis. *Water Resour Update*. 120, 30–40 (2001).
- [59] I. Phillips, M. Casewell, T. Cox, B. De Groot, C. Friis, R. Jones, C. Nightingale, R. Preston, J. Waddell. Does the use of Antibiotics in Food Animals Pose a Risk to Human Health? A Critical Review of Published Data. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 53, 28 (2004).
- [60] P. Kay, P.A. Blackwell, A.B.A. Boxall. Fate of Veterinary Antibiotics in a Macroporous Tile Drained Clay Soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 23, 1136 (2004).
- [61] M.S. Díaz-Cruz, M.J. López De Alda, D. Barceló. Environmental Behavior and Analysis of Veterinary and Human Drugs in Soils, Sediments and Sludge. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 22, 340 (2003).
- [62] C.A. Kinney, E.T. Furlong, S.L. Werner, J.D. Cahill. Presence and Distribution of Wastewater-Derived Pharmaceuticals in Soil Irrigated with Reclaimed Water. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 25, 317 (2006).
- [63] T. Schwartz, W. Kohnen, B. Jansen, U. Obst. Detection of Antibiotic-Resistant Bacteria and their Resistance Genes in Wastewater, Surface Water, and Drinking Water Biofilms. *FEMS Microbiology Ecology*. 43, 325 (2003).
- [64] L. Guardabassi, A. Dalsgaard, J.E. Olsen. Phenotypic Characterization and Antibiotic Resistance of *Acinetobacter* Spp. Isolated from Aquatic Sources. *Journal of Applied Microbiology*. 87, 659 (1999).
- [65] A. Muela, M. Pocino, I. Arana, J.I. Justo, J. Iriberry, I. Barcina. Effect of Growth Phase and Parental Cell Survival in River Water on Plasmid Transfer between *Escherichia Coli* Strains. *Applied and Environmental Microbiology*. 60, 4273 (1994).
- [66] M. Goñi-Urriza, M. Capdepuy, C. Arpin, N. Raymond, C.Q. Pierre Caumette. Impact of an Urban Effluent on Antibiotic Resistance of Riverine Enterobacteriaceae and *Aeromonas* Spp. *Applied and Environmental Microbiology*. 66, 125 (2000).
- [67] S.F. Webb. A Data Based Perspective on the Environmental Risk Assessment of Human Pharmaceuticals. III. Indirect Human Exposure. In: *Pharmaceuticals in the Environment*, K. Kümmerer (Ed.), Springer, Heidelberg, Germany, 221 (2001).

- [68] K. Kümmerer. 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 (2001).
- [69] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann. Biodegradability of some Antibiotics, Elimination of the Genotoxicity and Affection of Wastewater Bacteria in a Simple Test. *Chemosphere*. 40, 701 (2000).
- [70] F.M. Christensen. Pharmaceuticals in the Environment - A Human Risk? *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 28, 212 (1998).
- [71] B.W. Schwab, E.P. Hayes, J.M. Fiori, F.J. Mastrocco, N.M. Roden, D. Cragin, R.D. Meyerhoff, V.J. D'Aco, P.D. Anderson. Human Pharmaceuticals in US Surface Waters: A Human Health Risk Assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 42, 296 (2005).
- [72] K.M. Lai, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester. Prediction of the Bioaccumulation Factors and Body Burden of Natural and Synthetic Estrogens in Aquatic Organisms in the River Systems. *Science of the Total Environment*. 289, 159 (2002).
- [73] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R.D. Negele. Toxic Effects of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Diclofenac. Part I: Histopathological Alterations and Bioaccumulation in Rainbow Trout. *Aquatic Toxicology*. 68, 141 (2004).
- [74] C. Carlsson, A.K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kühler. Are Pharmaceuticals Potent Environmental Pollutants?. Part I: Environmental Risk Assessments of Selected Active Pharmaceutical Ingredients. *Science of the Total Environment*. 364, 67 (2006).
- [75] G. Dojmi Di Delupis, A. Macri, C. Civitareale, L. Migliore. Antibiotics of Zootechnical use: Effects of Acute High and Low Dose Contamination on *Daphnia Magna* Straus. *Aquatic Toxicology*. 22, 53 (1992).
- [76] F. Pomati, A.G. Netting, D. Calamari, B.A. Neilan. Effects of Erythromycin, Tetracycline and Ibuprofen on the Growth of *Synechocystis* Sp. and *Lemna Minor*. *Aquatic Toxicology*. 67, 387 (2004).
- [77] K. Westergaard, A.K. Müller, S. Christensen, J. Bloem, S.J. Sørensen. Effects of Tylosin as a Disturbance on the Soil Microbial Community. *Soil Biology and Biochemistry*. 33, 2061 (2001).
- [78] C. Sommer, B.M. Bibby. The Influence of Veterinary Medicines on the Decomposition of Dung Organic Matter in Soil. *European Journal of Soil Biology*. 38, 155 (2002).
- [79] F.P. Tally, B. Goldin, N.E. Sullivan. Nitroimidazoles: In Vitro Activity and Efficacy in Anaerobic Infections. *Scandinavian Journal of Infectious Diseases*. 13, 46 (1981).
- [80] F.P. Tally, C.E. Sullivan. Metronidazole in Vitro Activity, Pharmacology and Efficacy in Anaerobic Bacterial Infections. *Pharmacotherapy*. 1, 28 (1981).
- [81] A.H. Lau, N.P. Lam, S.C. Piscitelli, L. Wilkes, L.H. Danziger. Clinical Pharmacokinetics of Metronidazole and Other Nitroimidazole Anti-Infectives. *Clinical Pharmacokinetics*. 23, 328 (1992).
- [82] D.I. Edwards. Reduction of Nitroimidazoles in Vitro and DNA Damage. *Biochemical Pharmacology*. 35, 53 (1986).
- [83] D. Menéndez, E. Rojas, L.A. Herrera, M.C. López, M. Sordo, G. Elizondo, P. Ostrosky-Wegman. DNA Breakage due to Metronidazole Treatment. *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 478, 153 (2001).
- [84] R.C. Knight, I.M. Skolimowski, D.I. Edwards. The Interaction of Reduced Metronidazole with DNA. *Biochemical Pharmacology*. 27, 2089 (1978).

- [85] D.I. Edwards. The Action of Metronidazole on DNA. *J.Antimicrob.Chemother.* 3, 43 (1977).
- [86] D.I. Edwards. Nitroimidazole Drugs - Action and Resistance Mechanisms I. Mechanisms of Action. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy.* 31, 9 (1993).
- [87] A. Bendesky, D. Menéndez, P. Ostrosky-Wegman. Is Metronidazole Carcinogenic? *Mutation Research - Reviews in Mutation Research.* 511, 133 (2002).
- [88] Rxlist. www.Rxlist.com/top200.Htm. (1999).
- [89] P.B. Thapa, J.A. Whitlock, K.G. Brockman Worrell, P. Gideon, E.F. Mitchel Jr., P. Roberson, R. Pais, W.A. Ray. Prenatal Exposure to Metronidazole and Risk of Childhood Cancer: A Retrospective Cohort Study of Children Younger than 5 Years. *Cancer.* 83, 1461 (1998).
- [90] World Health Organization. Essential Drugs, WHO Drug Information. 13, 249 (1999).
- [91] Y. Matsui, T. Ozu, T. Inoue, T. Matsushita. Occurrence of a Veterinary Antibiotic in Streams in a Small Catchment Area with Livestock Farms. *Desalination.* 226, 215 (2008).
- [92] P.F. Lanzky, B. Halling-Sørensen. The Toxic Effect of the Antibiotic Metronidazole on Aquatic Organisms. *Chemosphere.* 35, 2553 (1997).
- [93] F.J.C. Roe. Toxicologic Evaluation of Metronidazole with Particular Reference to Carcinogenic, Mutagenic, and Teratogenic Potential. *Surgery.* 93, 158 (1983).
- [94] L. Dobias, M. Cerna, P. Rossner, R. Sram. Genotoxicity and Carcinogenicity of Metronidazole. *Mutation Research - Reviews in Genetic Toxicology.* 317, 177 (1994).
- [95] G. Elizondo, M.E. Gonsebatt, A.M. Salazar, I. Lares, P. Santiago, J. Herrera, E. Hong, P. Ostrosky-Wegman. Genotoxic Effects of Metronidazole. *Mutation Research - Genetic Toxicology.* 370, 75 (1996).
- [96] IARC. Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. International Agency for Research on Cancer. 251 (1987).
- [97] K.E. Pinkston, D.L. Sedlak. Transformation of Aromatic Ether- and Amine-Containing Pharmaceuticals during Chlorine Disinfection. *Environmental Science and Technology.* 38, 4019 (2004).
- [98] S.T. Glassmeyer, J.A. Shoemaker. Effects of Chlorination on the Persistence of Pharmaceuticals in the Environment. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* 74, 24 (2005).
- [99] M. Bedner, W.A. MacCrehan. Reactions of the Amine-Containing Drugs Fluoxetine and Metoprolol during Chlorination and Dechlorination Processes used in Wastewater Treatment. *Chemosphere.* 65, 2130 (2006).
- [100] M. Bedner, W.A. MacCrehan. Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-Benzoquinone Imine. *Environmental Science and Technology.* 40, 516 (2006).
- [101] M.M. Huber, S. Korhonen, T.A. Ternes, U. Von Gunten. Oxidation of Pharmaceuticals during Water Treatment with Chlorine Dioxide. *Water Research.* 39, 3607 (2005).
- [102] J.A. Cortacans Torre, A. Hernández Lehmann, I. Castillo Gonzalez, E. Montes Carmona, A. Hernández Muñoz. Presencia de Fármacos en Aguas Residuales y Eficacia de los Procesos Convencionales en su Eliminación.
- [103] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llompарт, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez, T. Ternes. Behavior of Pharmaceuticals, Cosmetics and Hormones in a Sewage Treatment Plant. *Water Research.* 38, 2918 (2004).

- [104] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, H. Kroiss. Removal of Selected Pharmaceuticals, Fragrances and Endocrine Disrupting Compounds in a Membrane Bioreactor and Conventional Wastewater Treatment Plants. *Water Research*. 39, 4797 (2005).
- [105] B. Strenn, M. Clara, O. Gans, N. Kreuzinger. Carbamazepine, Diclofenac, Ibuprofen and Bezafibrate - Investigations on the Behaviour of Selected Pharmaceuticals during Wastewater Treatment. *Water Science and Technology*. 50, 269 (2004).
- [106] T. Heberer. Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicology Letters*. 131, 5 (2002).
- [107] H.F. Stoeckli. Microporous Carbons and their Characterization: The Present State of the Art. *Carbon*. 28, 1 (1990).
- [108] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London. (1982).
- [109] F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano. Microporous Structure of Activated Carbons as Revealed by Adsorption Methods. *Chemistry and Physics of Carbon*. 21, 1 (1989).
- [110] H.P. Boehm. Chemical Identification of Surface Groups. In: *Advances in Catalysis*, D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), Academic Press, New York, 179-274 (1966).
- [111] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon*. 37, 1379 (1999).
- [112] C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic. Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces. *Chemistry and Physics of Carbon*. 24, 213 (1994).
- [113] V.A. Garten, D.E. Weiss. Ion and Electron-Exchange Properties of Activated Carbon in Relation to its Behaviour as a Catalyst and Adsorbent. *Reviews Pure Applied Chemistry*. 7, 69 (1957).
- [114] M. Voll, H.P. Boehm. Basische Oberflächenoxide Auf Kohlenstoff-IV. Chemische Reaktionen Zur Identifizierung Der Oberflächengruppen. *Carbon*. 9, 481 (1971).
- [115] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. Evidence for the Protonation of Basal Plane Sites on Carbon. *Carbon*. 30, 797 (1992).
- [116] M.A. Montes-Morán, J.A. Menéndez, E. Fuente, D. Suárez. Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity: An Ab Initio Study of the H_3O^+ - π Interaction in Cluster Models. *Journal of Physical Chemistry B*. 102, 5595 (1998).
- [117] T.J. Fabish, D.E. Schleifer. Surface Chemistry and the Carbon Black Work Function. *Carbon*. 22, 19 (1984).
- [118] E. Papirer, S. Li, J. Donnet. Contribution to the Study of Basic Surface Groups on Carbons. *Carbon*. 25, 243 (1987).
- [119] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, L.R. Radovic (Ed.), Marcel Dekker, New York, 227 (2001).
- [120] R.W. Coughlin, F.S. Ezra. Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon. *Environmental Science and Technology*. 2, 291 (1968).
- [121] J.A. Mattson, H.B. Mark, M.D. Malbin, W.J. Weber, J.C. Crittenden. Surface Chemistry of Active Carbon: Specific Adsorption of Phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*. 31, 116 (1969).
- [122] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas Jr. The Kinetics of Adsorption of Phenols by Granular Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 55, 329 (1976).

- [123] F. Caturla, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa. Adsorption of Substituted Phenols on Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 124, 528 (1988).
- [124] T.M. Grant, C.J. King. Mechanism of Irreversible Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 29, 264 (1990).
- [125] N.S. Abuzald, G.F. Nakhla. Dissolved Oxygen Effects on Equilibrium and Kinetics of Phenolics Adsorption by Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*. 28, 216 (1994).
- [126] C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín. Adsorption of some Substituted Phenols on Activated Carbons from a Bituminous Coal. *Carbon*. 33, 845 (1995).
- [127] C.H. Tessmer, R.D. Vidic, L.I. Uranowski. Impact of Oxygen-Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols. *Environmental Science and Technology*. 31, 1872 (1997).
- [128] D.M. Nevskaja, A. Santianes, V. Muñoz, A. Guerrero-Ruiz. Interaction of Aqueous Solutions of Phenol with Commercial Activated Carbons: An Adsorption and Kinetic Study. *Carbon*. 37, 1065 (1999).
- [129] T. Karanfil, J.E. Kilduff. Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. *Environmental Science and Technology*. 33, 3217 (1999).
- [130] F. Stoeckli, D. Hugi-Cleary. On the Mechanisms of Phenol Adsorption by Carbons. *Russian Chemical Bulletin*. 50, 2060 (2001).
- [131] C. Moreno-Castilla. Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials. *Carbon*. 42, 83 (2004).
- [132] L.R. Radovic, I.F. Silva, J.I. Ume, J.A. Menéndez, C.A. Leon y Leon, A.W. Scaroni. An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electron-Donating Functional Groups by Chemically Modified Activated Carbons. *Carbon*. 35, 1339 (1997).
- [133] C.C. Leng, N.G. Pinto. Effects of Surface Properties of Activated Carbons on Adsorption Behavior of Selected Aromatics. *Carbon*. 35, 1375 (1997).
- [134] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto. Effect of Chemical Surface Heterogeneity on the Adsorption Mechanism of Dissolved Aromatics on Activated Carbon. *Carbon*. 38, 1807 (2000).
- [135] J.M. Días, M.C.M. Alvim-Ferráz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo. Waste Materials for Activated Carbon Preparation and its use in Aqueous-Phase Treatment: A Review. *Journal of Environmental Management*. 85, 833 (2007).
- [136] K.J. Choi, S.G. Kim, S.H. Kim. Removal of Antibiotics by Coagulation and Granular Activated Carbon Filtration. *Journal of Hazardous Materials*. 151, 38 (2008).
- [137] K.J. Choi, S.G. Kim, S.H. Kim. Removal of Tetracycline and Sulfonamide Classes of Antibiotic Compound by Powdered Activated Carbon. *Environmental Technology*. 29, 333 (2008).
- [138] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck. Adsorption Characteristics of Selected Pharmaceuticals and an Endocrine Disrupting Compound-Naproxen, Carbamazepine and Nonylphenol on Activated Carbon. *Water Research*. 42, 2873 (2008).

- [139] D. Simazaki, J. Fujiwara, S. Manabe, M. Matsuda, M. Asami, S. Kunikane. Removal of Selected Pharmaceuticals by Chlorination, Coagulation- Sedimentation and Powdered Activated Carbon Treatment. *Water Science and Technology*. 58, 1129 (2008).
- [140] S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon. Role of Membranes and Activated Carbon in the Removal of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals. *Desalination*. 202, 156 (2007).
- [141] M. Fuerhacker, A. Dürauer, A. Jungbauer. Adsorption Isotherms of 17 β -Estradiol on Granular Activated Carbon (GAC). *Chemosphere*. 44, 1573 (2001).
- [142] M. Dutta, N.N. Dutta, K.G. Bhattacharya. Aqueous Phase Adsorption of Certain Beta-Lactam Antibiotics Onto Polymeric Resins and Activated Carbon. *Separation and Purification Technology*. 16, 213 (1999).
- [143] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer. Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *Journal of Environmental Engineering*. 128, 253 (2002).
- [144] S.G.J. Heijman, A.R.D. Verliefe, E.R. Cornelissen, G. Amy, J.C. Van Dijk. Influence of Natural Organic Matter (NOM) Fouling on the Removal of Pharmaceuticals by Nanofiltration and Activated Carbon Filtration. *Water Science and Technology: Water Supply*. 7, 17 (2007).
- [145] R.S. Summers, B. Haist, J. Koehler, J. Ritz, G. Zimmer, H. Sontheimer. The Influence of Background Organic Matter on GAC Adsorption. *Journal of the American Water Works Association*. 81, 66 (1989).
- [146] F. Saravia, F.H. Frimmel. Role of NOM in the Performance of Adsorption-Membrane Hybrid Systems Applied for the Removal of Pharmaceuticals. *Desalination*. 224, 168 (2008).
- [147] T. Karanfil, M. Kitis, J.E. Kilduff, A. Wigton. Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 2. Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology*. 33, 3225 (1999).
- [148] G. Newcombe, M. Drikas, R. Hayes. Influence of Characterised Natural Organic Material on Activated Carbon Adsorption: II. Effect on Pore Volume Distribution and Adsorption of 2-Methylisoborneol. *Water Research*. 31, 1065 (1997).
- [149] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*. 53, 51 (1999).
- [150] M.M. Huber, S. Canonica, G.Y. Park, U. Von Gunten. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science and Technology*. 37, 1016 (2003).
- [151] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti. Ozonation and Advanced Oxidation Technologies to Remove Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water Effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 631 (2007).
- [152] S. Baumgarten, H.F. Schröder, C. Charwath, M. Lange, S. Beier, J. Pinnekamp. Evaluation of Advanced Treatment Technologies for the Elimination of Pharmaceutical Compounds. *Water Science and Technology*. 56, 1 (2007).
- [153] C. Von Sonntag. Advanced Oxidation Processes: Mechanistic Aspects. *Water Science and Technology*. 58, 1015 (2008).
- [154] E. Brillas, E. Mur, R. Saulea, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, J. Casado. Aniline Mineralization by AOP's: Anodic Oxidation, Photocatalysis, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 16, 31 (1998).

- [155] V. Camel, A. Bermond. The use of Ozone and Associated Oxidation Processes in Drinking Water Treatment. *Water Research*. 32, 3208 (1998).
- [156] J. Staehelin, J. Hoigné. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*. 16, 676 (1982).
- [157] L. Forni, D. Bahnemann, E.J. Hart. Mechanism of the Hydroxide Ion Initiated Decomposition of Ozone in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry*. 86, 255 (1982).
- [158] J. Hoigné, H. Bader. The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions. *Water Research*. 10, 377 (1976).
- [159] N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1997).
- [160] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus. Antibiotic Removal from Wastewaters: The Ozonation of Amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*. 122, 243 (2005).
- [161] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, M. Mezcua, M.D. Hernando, P. Letón, E. García-Calvo, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba. Removal of Pharmaceuticals and Kinetics of Mineralization by O_3/H_2O_2 in a Biotreated Municipal Wastewater. *Water Research*. 42, 3719 (2008).
- [162] R. Andreozzi, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio. Carbamazepine in Water: Persistence in the Environment, Ozonation Treatment and Preliminary Assessment on Algal Toxicity. *Water Research*. 36, 2869 (2002).
- [163] R. Andreozzi, L. Campanella, B. Frayse, J. Garric, A. Gonnella, R. Lo Giudice, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio. Effects of Advanced Oxidation Processes (AOPs) on the Toxicity of a Mixture of Pharmaceuticals. *Water Science and Technology*. 50, 23 (2004).
- [164] T.A. Ternes, J. Stüber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser. Ozonation: A Tool for Removal of Pharmaceuticals, Contrast Media and Musk Fragrances from Wastewater? *Water Research*. 37, 1976 (2003).
- [165] F. Lange, S. Cornelissen, D. Kubac, M.M. Sein, J. von Sonntag, C.B. Hannich, A. Golloch, H.J. Heipieper, M. Möder, C. von Sonntag. Degradation of Macrolide Antibiotics by Ozone: A Mechanistic Case Study with Clarithromycin. *Chemosphere*. 65, 17 (2006).
- [166] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, A. Radovnikovic. Ozonation and H_2O_2/UV Treatment of Clofibric Acid in Water: A Kinetic Investigation. *Journal of Hazardous Materials*. 103, 233 (2003).
- [167] C. Zwiener, F.H. Frimmel. Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water. *Water Research*. 34, 1881 (2000).
- [168] M.M. Sein, M. Zedda, J. Tuerk, T.C. Schmidt, A. Golloch, C. Von Sonntag. Oxidation of Diclofenac with Ozone in Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology*. 42, 6656 (2008).
- [169] R. Andreozzi, M. Canterino, R.L. Giudice, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio. Lincomycin Solar Photodegradation, Algal Toxicity and Removal from Wastewaters by Means of Ozonation. *Water Research*. 40, 630 (2006).
- [170] I. Arslan-Alaton, A.E. Caglayan. Ozonation of Procaine Penicillin G Formulation Effluent Part I: Process Optimization and Kinetics. *Chemosphere*. 59, 31 (2005).
- [171] I.A. Balcioglu, I.A. Alaton, M. Ötker, R. Bahar, N. Bakar, M. Ikiz. Application of Advanced Oxidation Processes to Different Industrial Wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 38, 1587 (2003).

- [172] I. Arslan-Alaton, S. Dogruel. Pre-Treatment of Penicillin Formulation Effluent by Advanced Oxidation Processes. *Journal of Hazardous Materials*. 112, 105 (2004).
- [173] I.A. Balcioglu, M. Ötoker. Treatment of Pharmaceutical Wastewater Containing Antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 Processes. *Chemosphere*. 50, 85 (2003).
- [174] M.M. Huber, A. Göbel, A. Joss, N. Hermann, D. Löffler, C.S. McArdeell, A. Ried, H. Siegrist, T.A. Ternes, U. Von Gunten. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science and Technology*. 39, 4290 (2005).
- [175] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, M. Gamal El-Din. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*. 28, 353 (2006).
- [176] L.R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso. Carbon Materials in Catalysis. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, P. Thrower (Ed.), Marcel Dekker, New York, 243 (1997).
- [177] B. Legube, N. Karpel Vel Leitner. Catalytic Ozonation: A Promising Advanced Oxidation Technology for Water Treatment. *Catalysis Today*. 53, 61 (1999).
- [178] C.A. Zaror. Enhanced Oxidation of Toxic Effluents using Simultaneous Ozonation and Activated Carbon Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 70, 21 (1997).
- [179] U. Jans, J. Hoigné. Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals. *Ozone: Science and Engineering*. 20, 67 (1998).
- [180] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo. Ozonation of 1,3,6-Naphthalenetrisulphonic Acid Catalysed by Activated Carbon in Aqueous Phase. *Applied Catalysis B: Environmental*. 39, 319 (2002).
- [181] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla. 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*. 41, 303 (2003).
- [182] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo. Ozonation of Naphthalenesulphonic Acid in the Aqueous Phase in the Presence of Basic Activated Carbons. *Langmuir*. 20, 9217 (2004).
- [183] M. Sánchez-Polo, U. von Gunten, J. Rivera-Utrilla. Efficiency of Activated Carbon to Transform Ozone into OH Radicals: Influence of Operational Parameters. *Water Research*. 39, 3189 (2005).
- [184] M. Sánchez-Polo, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla. Kinetics of 1,3,6-Naphthalenetrisulphonic Acid Ozonation in Presence of Activated Carbon. *Carbon*. 43, 962 (2005).
- [185] J.D. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García. Ozonation in Aqueous Phase of Sodium Dodecylbenzenesulphonate in the Presence of Powdered Activated Carbon. *Carbon*. 43, 3031 (2005).
- [186] M. Sánchez-Polo, E. Salhi, J. Rivera-Utrilla, U. Von Gunten. Combination of Ozone with Activated Carbon as an Alternative to Conventional Advanced Oxidation Processes. *Ozone: Science and Engineering*. 28, 237 (2006).
- [187] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo. The Role of Dispersive and Electrostatic Interactions in the Aqueous Phase Adsorption of Naphthalenesulphonic Acids on Ozone-Treated Activated Carbons. *Carbon*. 40, 2685 (2002).
- [188] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo. Removal of Pharmaceutical Compounds, Nitroimidazoles, from Waters by using the ozone/carbon System. *Water Research*. 42, 4163 (2008).

- [189] F.J. Beltrán, P. Pocostales, P. Alvarez, A. Oropesa. Diclofenac Removal from Water with Ozone and Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 163, 768 (2009).
- [190] S.H. Lin, C.L. Lai. Kinetic Characteristics of Textile Wastewater Ozonation in Fluidized and Fixed Activated Carbon Beds. *Water Research*. 34, 763 (2000).
- [191] C. Zaror, V. Carrasco, L. Perez, G. Soto, M.A. Mondaca, H. Mansilla. Kinetics and Toxicity of Direct Reaction between Ozone and 1,2-Dihydrobenzene in Dilute Aqueous Solution. *Water Science and Technology*. 43, 321 (2001).
- [192] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.A. Mondaca, C.A. Zaror. Effect of Ozone and ozone/activated Carbon Treatments on Genotoxic Activity of Naphthalenesulfonic Acids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77, 883 (2002).
- [193] F.J. Beltrán, B. Acedo, F.J. Rivas, O. Gimeno. Pyruvic Acid Removal from Water by the Simultaneous Action of Ozone and Activated Carbon. *Ozone: Science and Engineering*. 27, 159 (2005).
- [194] F.J. Beltrán, J.F. García-Araya, I. Giráldez, F.J. Masa. Kinetics of Activated Carbon Promoted Ozonation of Succinic Acid in Water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 45, 3015 (2006).
- [195] J. Rivera-Utrilla, J. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo. Removal of the Surfactant Sodium Dodecylbenzenesulphonate from Water by Simultaneous use of Ozone and Powdered Activated Carbon: Comparison with Systems Based on O₃ and O₃/H₂O₂. *Water Research*. 40, 1717 (2006).
- [196] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, U. von Gunten. Metal-Doped Carbon Aerogels as Catalysts during Ozonation Processes in Aqueous Solutions. *Water Research*. 40, 3375 (2006).
- [197] H. Valdés, C.A. Zaror. Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Ozonation of Benzothiazole Promoted by Activated Carbon: Kinetic Approach. *Chemosphere*. 65, 1131 (2006).
- [198] X. Qu, J. Zheng, Y. Zhang. Catalytic Ozonation of Phenolic Wastewater with Activated Carbon Fiber in a Fluid Bed Reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*. 309, 429 (2007).
- [199] I. Giráldez, J.F. García-Araya, F.J. Beltrán. Activated Carbon Promoted Ozonation of Polyphenol Mixtures in Water: Comparison with Single Ozonation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 46, 8241 (2007).
- [200] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira. Activated Carbon Catalytic Ozonation of Oxamic and Oxalic Acids. *Applied Catalysis B: Environmental*. 79, 237 (2008).
- [201] F.G. Kari, S. Hilger, S. Canonica. 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*. 29, 1008 (1995).
- [202] W.H. Glaze, J. Kang, D.H. Chapin. Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science and Engineering*. 9, 335 (1987).
- [203] H.J.H. Fenton. LXXIII. - Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 65, 899 (1894).
- [204] R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Hoigné. Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science and Technology*. 26, 313 (1992).

- [205] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler. The Photo-Fenton Reaction - an Effective Photochemical Wastewater Treatment Process. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 73, 75 (1993).
- [206] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, M. Grätzel. Beneficial Effects of Homogeneous Photo-Fenton Pretreatment upon the Biodegradation of Anthraquinone Sulfonate in Waste Water Treatment. *Applied Catalysis B, Environmental*. 3, 85 (1993).
- [207] H. Okabe. *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley Interscience, New York (1978).
- [208] X. Domènech, W. Jardim, M. Litter. Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación De Contaminantes. In: *Eliminación De Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, B.A. Blesa (Ed.), Red CYTED VIII-G, Argentina, 3-26 (2001).
- [209] H.W. Prengle Jr., C.E. Mauk, R.W. Legan, C.G. Hewes III. Ozone/UV Process Effective Wastewater Treatment. *Hydrocarbon Processing*. 54, 82 (1975).
- [210] G.R. Peyton, F.Y. Huang, J.L. Burleson, W.H. Glaze. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 1. General Principles and Oxidation of Tetrachloroethylene. *Environmental Science and Technology*. 16, 448 (1982).
- [211] W.H. Glaze, G.R. Peyton, S. Lin, R.Y. Huang, J.L. Burleson. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 2. Natural Trihalomethane Precursors. *Environmental Science and Technology*. 16, 454 (1982).
- [212] G.R. Peyton, W.H. Glaze. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone. *Environmental Science and Technology*. 22, 761 (1988).
- [213] M.D. Gurol, R. Vatistas. Oxidation of Phenolic Compounds by Ozone and Ozone + u.v. Radiation: A Comparative Study. *Water Research*. 21, 895 (1987).
- [214] S. Contreras, M. Rodríguez, E. Chamarro, S. Esplugas, J. Casado. Oxidation of Nitrobenzene by O₃/UV: The Influence of H₂O₂ and Fe(III). Experiences in a Pilot Plant. *Water Science and Technology*. 44, 39 (2001).
- [215] Y. Ku, W. Su, Y. Shen. Decomposition of Phenols in Aqueous Solution by a UV/O₃ Process. *Ozone: Science and Engineering*. 18, 443 (1996).
- [216] I. Akmeahmet Balcioglu, M. Ötker. Pre-Treatment of Antibiotic Formulation Wastewater by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/UV Processes. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*. 28, 325 (2004).
- [217] I.H. Kim, N. Yamashita, Y. Kato, H. Tanaka. Discussion on the Application of UV/H₂O₂, O₃ and O₃/UV Processes as Technologies for Sewage Reuse Considering the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products. *Water Science and Technology*. 59, 945 (2009).
- [218] F.J. Beltrán, J.F. García-Araya, B. Acedo. Advanced Oxidation of Atrazine in Water - II: Ozonation Combined with Ultraviolet Radiation. *Water Research*. 28, 2165 (1994).
- [219] J. Gong, Y. Liu, X. Sun. O₃ and UV/O₃ Oxidation of Organic Constituents of Biotreated Municipal Wastewater. *Water Research*. 42, 1238 (2008).
- [220] A.M. Amat, A. Arques, M.A. Miranda, R. Vicente, S. Seguí. Degradation of Two Commercial Anionic Surfactants by Means of Ozone and/or UV Irradiation. *Environmental Engineering Science*. 24, 790 (2007).
- [221] J.M. Herrmann. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today*. 53, 115 (1999).

- [222] S.N. Frank, A.J. Bard. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. *Journal of Physical Chemistry*. 81, 1484 (1977).
- [223] M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti. Photochemical Degradation of Chlorinated Dioxins, Biphenyls, Phenols and Benzene on Semiconductor Dispersion. *Chemosphere*. 15, 1913 (1986).
- [224] P. Pichat. Partial Or Complete Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds in Liquid Organic Or Aqueous Phases. *Catalysis Today*. 19, 313 (1994).
- [225] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill. Photodegradation of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review. *Aquatic Sciences*. 65, 320 (2003).
- [226] A.Y.C. Lin, M. Reinhard. Photodegradation of Common Environmental Pharmaceuticals and Estrogens in River Water. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 24, 1303 (2005).
- [227] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science and Technology*. 38, 5476 (2004).
- [228] W.A.M. Hijnen, E.F. Beerendonk, G.J. Medema. Inactivation Credit of UV Radiation for Viruses, Bacteria and Protozoan (Oo)Cysts in Water: A Review. *Water Research*. 40, 3 (2006).
- [229] S.J. Kang, T.A. Allbaugh, J.W. Reynhout, T.L. Erickson, K.P. Olmstead, L. Thomas, P. Thomas. Selection of an Ultraviolet Disinfection System for a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Water Science and Technology*. 50, 163 (2004).
- [230] V. Lazarova, P. Savoye. Technical and Sanitary Aspects of Wastewater Disinfection by UV Irradiation for Landscape Irrigation. *Water Science and Technology*. 50, 203 (2004).
- [231] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Müller. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibrac Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science and Technology*. 37, 1061 (2003).
- [232] J.L. Packer, J.J. Werner, D.E. Latch, K. McNeill, W.A. Arnold. Photochemical Fate of Pharmaceuticals in the Environment: Naproxen, Diclofenac, Clofibrac Acid, and Ibuprofen. *Aquatic Sciences*. 65, 342 (2003).
- [233] M.C. Jiménez, M.A. Miranda, R. Tormos. Photochemistry of Naproxen in the Presence of β -Cyclodextrin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 104, 119 (1997).
- [234] F. Boscá, M.L. Marín, M.A. Miranda. Photoreactivity of the Nonsteroidal Anti-Inflammatory 2-Arylpropionic Acids with Photosensitizing Side Effects. *Photochemistry and Photobiology*. 74, 637 (2001).
- [235] F. Boscá, M.A. Miranda, L. Vañó, F. Vargas. New Photodegradation Pathways for Naproxen, a Phototoxic Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 54, 131 (1990).
- [236] M. Brigante, M. DellaGreca, M. Isidori, A. Nardelli, L. Previtiera, M. Rubino, F. Temussi. Phototransformation and Ecotoxicity of Naproxen Na. *Environ Chem Lett*. 1, 237 (2004).
- [237] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella, L. Previtiera, M. Rubino. Ecotoxicity of Naproxen and its Phototransformation Products. *Science of the Total Environment*. 348, 93 (2005).
- [238] K. Aranami, J.W. Readman. Photolytic Degradation of Triclosan in Freshwater and Seawater. *Chemosphere*. 66, 1052 (2007).
- [239] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas. Pharmaceuticals in STP Effluents and their Solar Photodegradation in Aquatic Environment. *Chemosphere*. 50, 1319 (2003).

- [240] H.R. Buser, T. Poiger, M.D. Müller. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science and Technology*. 32, 3449 (1998).
- [241] T. Poiger, H.R. Buser, M.D. Müller. Photodegradation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in a Lake: Pathway, Field Measurements, and Mathematical Modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20, 256 (2001).
- [242] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. D'Ischia. Advanced Oxidation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac with UV/H₂O₂ and Ozone. *Water Research*. 38, 414 (2004).
- [243] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba. Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environmental Science and Technology*. 39, 8300 (2005).
- [244] M. Ravina, L. Campanella, J. Kiwi. Accelerated Mineralization of the Drug Diclofenac Via Fenton Reactions in a Concentric Photo-Reactor. *Water Research*. 36, 3553 (2002).
- [245] T.E. Doll, F.H. Frimmel. Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Carbamazepine, Clofibrac Acid, Iomeprol and Iopromide Assisted by Different TiO₂ Materials - Determination of Intermediates and Reaction Pathways. *Water Research*. 38, 955 (2004).
- [246] T.E. Doll, F.H. Frimmel. Photocatalytic Degradation of Carbamazepine, Clofibrac Acid and Iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the Presence of Natural Organic Matter (NOM) and Other Organic Water Constituents. *Water Research*. 39, 403 (2005).
- [247] M.W. Lam, S.A. Mabury. Photodegradation of the Pharmaceuticals Atorvastatin, Carbamazepine, Levofloxacin, and Sulfamethoxazole in Natural Waters. *Aquatic Sciences*. 67, 177 (2005).
- [248] S. Chiron, C. Minero, D. Vione. Photodegradation Processes of the Antiepileptic Drug Carbamazepine, Relevant to Estuarine Waters. *Environmental Science and Technology*. 40, 5977 (2006).
- [249] W. Zhou, D.E. Moore. Photochemical Decomposition of Sulfamethoxazole. *International Journal of Pharmaceutics*. 110, 55 (1994).
- [250] J. Burhenne, M. Ludwig, M. Spittler. Isolation and Structural Elucidation of Polar Photometabolites. *Environmental Science and Pollution Research*. 4, 61 (1997).
- [251] M.J. Lovdahl, S.R. Priebe. Characterization of Clinafloxacin Photodegradation Products by LC-MS/MS and NMR. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 23, 521 (2000).
- [252] Y. Yoshida, E. Sato, R. Moroi. Photodegradation Products of Levofloxacin in Aqueous Solution. *Arzneimittel-Forschung/Drug Research*. 43, 601 (1993).
- [253] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17, 513 (1988).
- [254] H. Shemer, Y.K. Kunukcu, K.G. Linden. Degradation of the Pharmaceutical Metronidazole Via UV, Fenton and Photo-Fenton Processes. *Chemosphere*. 63, 269 (2006).
- [255] I. Arslan-Alaton, F. Gurses. Photo-Fenton-Like and Photo-Fenton-Like Oxidation of Procaine Penicillin G Formulation Effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 165, 165 (2004).
- [256] C. Ferradini. Kinetic Behavior of the Radiolysis Products of Water. In: *Advances in Inorganic Chemistry*, H.J. Emeleus and A.G. Sharpe (Ed.), Academic Press, 171 (1961).

- [257] W.G. Burns, H.E. Sims. Effect of Radiation Type in Water Radiolysis. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 77, 2803 (1981).
- [258] N. Getoff. Radiation-Induced Degradation of Water Pollutants - State of the Art. *Radiation Physics and Chemistry*. 47, 581 (1996).
- [259] R.J. Woods, A.K. Pikaev. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, Wiley, New York (1994).
- [260] G.R. Choppin, J.O. Liljenzin, J. Rydberg. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, Butterworth-Heinemann (2002).
- [261] J.R. Bolton, J.E. Valladares, J.P. Zanin, W.J. Cooper, M.G. Nickelsen, D.C. Kajdi, T.D. Waite, C.N. Kurucz. Figures-of-Merit for Advanced Oxidation Processes - A Comparison of Homogeneous UV/H₂O₂, Heterogeneous TiO₂ and Electron Beam Processes. *J. Adv. Oxid. Technol.* 3, 174 (1998).
- [262] C.N. Kurucz, T.D. Waite, W.J. Cooper. The Miami Electron Beam Research Facility: A Large Scale Wastewater Treatment Application. *Radiation Physics and Chemistry*. 45, 299 (1995).
- [263] W.J. Cooper, S.P. Mezyk, J.R. Peller, S.K. Cole, W. Song, B.J. Mincher, B.M. Peake. Studies in Radiation Chemistry: Application to Ozonation and Other Advanced Oxidation Processes. *Ozone: Science and Engineering*. 30, 58 (2008).
- [264] A.A. Basfar, H.M. Khan, A.A. Al-Shahrani, W.J. Cooper. Radiation Induced Decomposition of Methyl Tert-Butyl Ether in Water in Presence of Chloroform: Kinetic Modelling. *Water Research*. 39, 2085 (2005).
- [265] W. Song, W. Chen, W.J. Cooper, J. Greaves, G.E. Miller. Free-Radical Destruction of β -Lactam Antibiotics in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry A*. 112, 7411 (2008).
- [266] S. Yu, B. Lee, M. Lee, I. Cho, S. Chang. Decomposition and Mineralization of Cefaclor by Ionizing Radiation: Kinetics and Effects of the Radical Scavengers. *Chemosphere*. 71, 2106 (2008).
- [267] T.A. Ternes, A. Joss, H. Siegrist. Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. *Environmental Science and Technology*. 38, (2004).
- [268] C. Slegers, B. Tilquin. Final Product Analysis in the e-Beam and Gamma Radiolysis of Aqueous Solutions of Metoprolol Tartrate. *Radiation Physics and Chemistry*. 75, 1006 (2006).

CAPÍTULO II

CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE LOS NITROIMIDAZOLES SOBRE CARBÓN ACTIVADO

1. INTRODUCCIÓN

El uso de carbón activado es una de las tecnologías más antiguas aplicadas en el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano [1]. De hecho, este sistema ha sido reconocido por la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) como una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas destinadas a consumo humano. La razón de sus grandes posibilidades hay que buscarla en las propiedades químicas y texturales de la superficie de este material [2-6]. Como se comentó en la Introducción de esta Memoria, son pocos los artículos que se encuentran en bibliografía relacionados con el estudio de los procesos de adsorción de fármacos sobre carbones activados [7-14]; de hecho, no se ha encontrado ninguno concerniente a la adsorción de nitroimidazoles.

El objetivo de este Capítulo y del siguiente es estudiar el comportamiento de carbones activados de diferente naturaleza química y textural en los procesos de adsorción de cuatro nitroimidazoles (Metronidazol, Dimetridazol, Tinidazol y Ronidazol), comenzando, en este Capítulo, con el estudio de la cinética del proceso de adsorción. En un intento de interpretar los resultados experimentales obtenidos, se ha completado el estudio aplicando un modelo difusional que pretende describir la cinética del proceso y, así, poder establecer los criterios que gobiernan la velocidad de adsorción de estos compuestos. Estos resultados serán de gran importancia para el posterior empleo de carbones activados en procesos de tratamiento de aguas reales que presenten este tipo de contaminantes.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación y caracterización de los carbones activados

Para llevar a cabo el estudio de adsorción de los nitroimidazoles se han utilizado como adsorbentes dos carbones activados comerciales procedentes de las casas: Sorbo Norit (muestra S) y Merck (muestra M). Además, se ha usado un tercer carbón (muestra C) preparado en nuestro laboratorio mediante activación química de coque de petróleo con KOH [15]. Los carbones, una vez tamizados y lavados con agua ultrapura, se secaron en estufa a 110 °C y después se almacenaron en un desecador. El tamaño de partícula empleado estuvo comprendido entre 0.45 y 1 mm.

Los carbones activados se caracterizaron desde el punto de vista textural y químico (adsorción de N_2 y CO_2 , porosimetría de mercurio, densidades de partícula, volumen de poros accesible al agua, calorimetría de inmersión, contenido en cenizas, grupos oxigenados superficiales y pH del punto de carga cero).

2.1.1. 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. Este equipo permite alcanzar un vacío de 10^{-7} mbar mediante la acción combinada de una bomba seca y una turbomolecular 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.

A partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K (Fig. All.1 del Anexo) se determinaron los diferentes parámetros texturales como el área superficial (S_{BET}), el 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 (Fig. All.2 del Anexo).

- **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 (1938), aplicando la ecuación comúnmente denominada BET [16,17]. 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 interactúan con la superficie del adsorbente, manteniendo en todo momento el carácter de molécula. El 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 [18], 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 [16], obtenida por el desarrollo matemático de esta teoría, es la siguiente:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.1})$$

En esta ecuación, V_{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 [19]. A pesar de ello, la ecuación BET se aplica a las isotermas de N_2 a 77 K para obtener el volumen de la monocapa, V_m (cm^3g^{-1}), en carbones microporosos y, conociendo el área ocupada por una molécula de N_2 a dicha temperatura (0.162 nm^2) [17], se calcula el área superficial aparente del sólido aplicando la Ecuación II.2:

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

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 m^2g^{-1} cuando A_m viene dado en nm^2 .

- **Aplicación del modelo Dubinin-Radushkevich**

A las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K y 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 [21], 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 (Φ_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:

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

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 β son específicos del sistema adsorbato-adsorbente; E_0 es la energía característica de adsorción y β es el cociente de afinidad, siendo de 0.33 para el N_2 a 77 K [22] y 0.35 para el CO_2 a 273 K [23]. 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 [24].

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

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_o). Se han planteado diferentes ecuaciones empíricas que relacionan E_o con L_o ; así, Stoeckli [25] propuso la siguiente ecuación:

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

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 [26], (Ec. II.6).

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

2.1.2. 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 [27] (Ec. 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 ha llenado 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, σ , la tensión superficial del mercurio (480 mNm^{-1}) y θ , 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 es un equipo Quantachrome Autoscan 60, conectado con un sistema informático que procesa los datos mediante un software Quantachrome.

2.1.3. Determinación de densidades

Conociendo el volumen de mercurio desplazado por una cantidad de carbón determinada, se puede determinar la densidad de partícula de los sólidos (ρ_p).

Con objeto de conocer el volumen de poros accesible al agua (V_{H_2O}), se ha determinado la densidad del sólido usando agua como fluido picnométrico (ρ_{H_2O}). Estas experiencias se han realizado colocando 0.5 g de carbón, previamente secado en estufa a 383 K durante 12 h, en un picnómetro. Una vez desgasificada la muestra, el picnómetro se llenaba con agua destilada hasta el enrase y se pesaba cada 24 h hasta que la pesada fuese constante. De este modo se puede conocer el volumen de H_2O desplazado por el carbón y, así, determinar su densidad.

El volumen de poros de carbón accesible al agua se calculó a partir de la densidad de partícula y la densidad determinada con agua, mediante la aplicación de la Ecuación II.8:

$$V_{H_2O} = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_{H_2O}} \quad (II.8)$$

2.1.4. Determinación del pH del punto de carga cero

El pH del punto de carga cero (pH_{PZC}) de los carbones activados se ha determinado utilizando el método de la variación del pH [28,29]. 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 ($pH_{inicial}$) y eliminar el 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 (pH_{final}). Representando pH_{final} frente al $pH_{inicial}$ se obtiene el pH_{PZC} tomando el valor de la intersección entre la curva representada y la línea $pH_{inicial} = pH_{final}$.

2.1.5. 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 [30]. Los diferentes carbones se pusieron en contacto con disoluciones de distinta fortaleza ácida (HCl 0.1-0.02 N) y básica (NaHCO₃ 0.02 N, Na₂CO₃ 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 [30], el NaHCO₃ neutraliza los ácidos carboxílicos, el Na₂CO₃ 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.

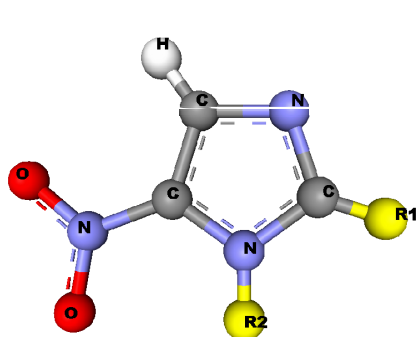
2.1.6. Calorimetría de inmersión

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.

2.2. Nitroimidazoles

Los cuatro antibióticos escogidos para realizar este estudio han sido: Metronidazol (MNZ) y Tinidazol (TNZ), elegidos como fármacos representativos del grupo de nitroimidazoles que se administran en humanos, y Dimetridazol (DMZ) y Ronidazol (RNZ), representativos de los nitroimidazoles utilizados en veterinaria. Todos ellos han sido suministrados por la casa Sigma-Aldrich. Estos cuatro antibióticos presentan una estructura química similar, ya que, todos poseen un heterociclo aromático de 5

miembros con un grupo -nitro situado en la posición 5 del anillo. La fórmula química desarrollada se presenta en la Figura II.1.



Metronidazol (MNZ):

- R₁= -CH₃
- R₂= -CH₂-CH₂-OH

Dimetridazol (DMZ):

- R₁= -CH₃
- R₂= -CH₃

Tinidazol (TNZ):

- R₁= -CH₃
- R₂= -CH₂-CH₂-SO₂-CH₂-CH₃

Ronidazol (RNZ):

- R₁= -CH₂-O-CO-NH₂
- R₂= -CH₃

Figura II.1. Estructura de los nitroimidazoles.

2.2.1. Características y propiedades de los nitroimidazoles

Las propiedades físico-químicas de los nitroimidazoles se recogen en la Tabla II.1. Las dimensiones moleculares de los nitroimidazoles, así como la solubilidad y las constantes de disociación, se han determinado mediante el programa Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software v8.14. Los coeficientes de partición octanol-agua (pK_{ow}) determinan el carácter hidrofóbico del compuesto y han sido proporcionados por ChemIDplus Advanced. Este coeficiente ($pK_{ow} = -\log K_{ow}$) es la relación de las concentraciones del compuesto correspondiente en una mezcla de octanol y agua. Para medir el coeficiente de partición de especies ionizables, el pH de la fase acuosa se ajusta de tal manera que la forma predominante del compuesto es la especie neutra.

Tabla II.1. Propiedades físico-químicas de los nitroimidazoles.

Nitroimidazol	P. Molec. (g/mol)	Área (A ²)	Volumen (A ³)	Solubilidad (mol/L)	p <i>K</i> _{ow}	p <i>K</i> _{a1}	p <i>K</i> _{a2}	D _{AB} ·10 ⁶ (cm ² /s)
MNZ	171.15	202	186	0.041	0.02	2.58	14.44	8.48
DMZ	141.13	176	157	0.062	-0.31	2.81	--	9.63
TNZ	247.27	276	258	0.008	0.35	2.30	--	6.72
RNZ	200.15	227	206	0.015	0.38	1.32	12.99	8.25

D_{AB}: difusividad molecular de los nitroimidazoles en la disolución (Ec. II.24).

2.2.2. Diagrama de distribución de especies de los nitroimidazoles

A partir de los valores de p*K*_a de las moléculas de nitroimidazol se obtuvieron los diagramas de distribución de especies (Fig. II.2). Para ello, se determinaron los equilibrios de protonación-desprotonación de estos compuestos mediante el programa ACD/Labs.

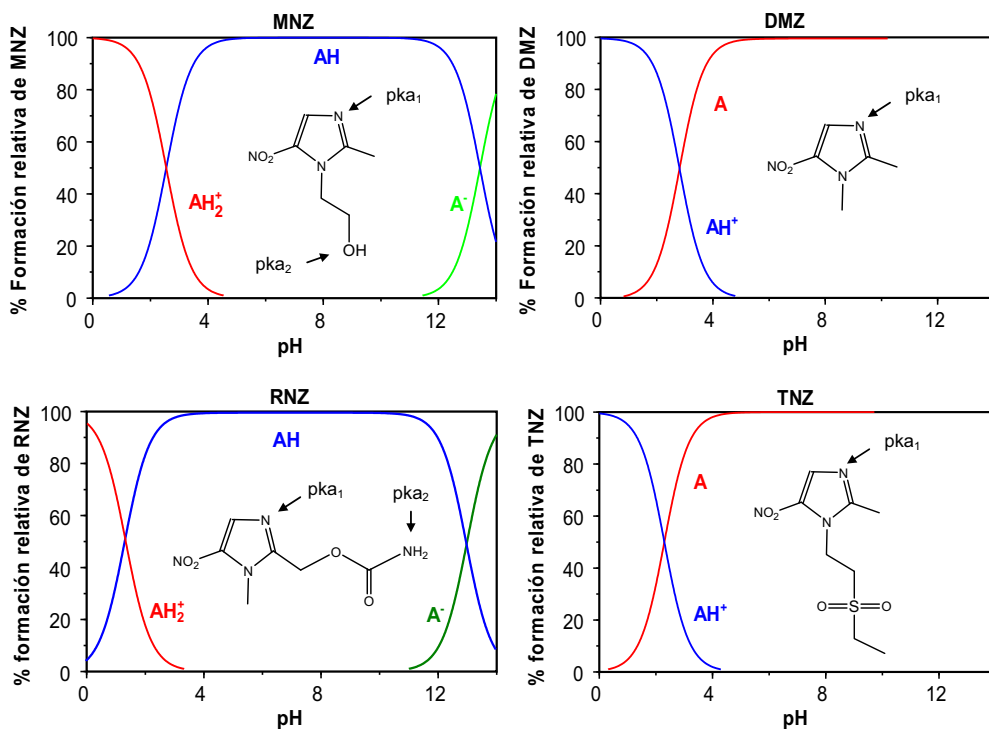


Figura II.2. Diagrama de distribución de especies de las moléculas de nitroimidazol en función del pH del medio.

2.2.3. Determinación de los nitroimidazoles

La determinación de los nitroimidazoles se ha realizado usando un espectrofotómetro Genesys 5. Tras efectuar un barrido de longitudes de onda con distintas concentraciones de nitroimidazol, se han obtenido los respectivos espectros de absorción (Fig. All.3) encontrando máximos a $\lambda=320$ nm para la determinación de MNZ y DMZ, $\lambda=317$ nm para el TNZ y $\lambda=308$ nm para el RNZ. Una vez conocidas estas longitudes de onda, se prepararon disoluciones de distinta concentración de nitroimidazol para obtener una recta de calibrado con la que poder efectuar la cuantificación de cada uno de los nitroimidazoles.

2.3. Cinéticas de adsorción

Para el estudio del proceso de adsorción de los nitroimidazoles sobre carbón activado en régimen estático, se han obtenido las cinéticas e isotermas de adsorción para los tres carbones activados (S, M y C). Las cinéticas de adsorción se han realizado adicionando 0.1 g de carbón activado en matraces erlenmeyer que contenían 500 mL de una disolución de 150 mg/L de nitroimidazol. 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 nitroimidazol adsorbida en función del tiempo. El pH estuvo comprendido entre 6 y 7.

Para llevar a cabo el estudio del modelo general de difusión, es necesario trabajar en un sistema equivalente al empleado en las isotermas de adsorción, de modo que, las cinéticas de adsorción se han realizado, también, en las mismas condiciones que las isotermas (Capítulo III). Para ello, se pusieron en contacto 0.1 g de carbón con 100 mL de una disolución de 150 mg/L de nitroimidazol y se operó del mismo modo que en el caso anterior.

2.4. Modelos cinéticos y difusionales

El estudio de la cinética de adsorción permite determinar la velocidad con que los nitroimidazoles son adsorbidos sobre los carbones activados, así como predecir su concentración en disolución una vez transcurrido un determinado tiempo de contacto. En este Capítulo se han propuesto varios modelos cinéticos con el fin de describir, con la mayor precisión posible, la velocidad de adsorción.

2.4.1. Modelos cinéticos de primer y segundo orden

La velocidad global de adsorción de los nitroimidazoles en fase líquida sobre carbón activado se puede considerar que está controlada por una reacción química entre el nitroimidazol 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 [31], el cual considera que la fuerza impulsora de la adsorción es la diferencia entre la concentración de nitroimidazol adsorbido en el equilibrio y el adsorbido a un tiempo determinado ($q_e - q$), de modo que, la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (\text{II.9})$$

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:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.10})$$

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 de la recta, la constante de velocidad del proceso de adsorción k_1 (h^{-1}) y un valor teórico para la concentración del nitroimidazol 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:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (\text{II.11})$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{II.12})$$

Modificando esta expresión se puede obtener una ecuación de pseudo-segundo orden [32]:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.13})$$

A partir de la Ecuación II.13, 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 concentración de nitroimidazol en el equilibrio (q_e).

2.4.2. Modelo difusional

En la bibliografía científica existe un gran número de artículos relacionados con la velocidad de adsorción de compuestos orgánicos sobre carbones activados [33-35]. En general, estos procesos se producen mediante tres etapas bien diferenciadas: i) transporte externo de masa, por el cual el adsorbato es transportado desde el seno de la disolución hasta el exterior de la superficie del adsorbente, ii) difusión intraparticular, en la que el adsorbato se transporta desde la superficie externa del adsorbente hasta los sitios activos de adsorción y iii) adsorción del adsorbato en los sitios activos [36]. En este último paso, el equilibrio de adsorción entre el soluto en disolución y el soluto sobre el adsorbente se considera instantáneo [37], de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración de soluto en la disolución. En estas condiciones, el transporte externo y/o la difusión intraparticular serán los principales responsables de la velocidad global del proceso de adsorción. En este apartado se han estudiado ambos procesos, con objeto de profundizar en el mecanismo por el que transcurre la adsorción de los nitroimidazoles sobre el carbón activado.

2.4.2.1. Transporte externo de masa

En las condiciones experimentales usadas, el transporte de masa externo es el que, inicialmente, gobierna el proceso de adsorción. Si el volumen y la temperatura de la disolución se consideran constantes, tras efectuar un balance de masa entre la disolución acuosa y las partículas de carbón, la variación de la concentración de nitroimidazol podrá expresarse en función del tiempo como [38]:

$$V \frac{dC}{dt} = -mSk_L(C - C_{A,R}) \quad (\text{II.14})$$

donde, C es la concentración de nitroimidazol (mg/L) a un tiempo t , $C_{A,R}$ es la concentración del adsorbato en la disolución acuosa en la superficie de la partícula de radio R , V es el volumen de disolución (mL), m es la masa de las partículas de adsorbente (g), k_L es el coeficiente del transporte externo de masa ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) y S es el área externa del sólido por masa de adsorbente ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$). El miembro de la derecha indica la velocidad de transporte de masa del nitroimidazol desde la disolución hasta la superficie del poro. Así, al inicio ($t=0$) la concentración de nitroimidazol en la superficie del carbón activado es prácticamente nula $C_{A,R}\approx 0$, por lo que la Ecuación II.14 puede simplificarse:

$$\frac{d(C/C_0)}{dt} = -k_L A \quad (\text{II.15})$$

$$\ln(C/C_0) = -k_L A t \quad (\text{II.16})$$

Por lo tanto, según la Ecuación II.16, si se representa $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo se obtendrá una línea recta de cuya pendiente se determina k_L .

2.4.2.2. Modelo general de difusión

Una vez que han tenido lugar los primeros equilibrios en la disolución, la difusión intraparticular se convierte en la etapa que controla el proceso de adsorción. Estos modelos de difusión se emplean en aquellos casos en los que el transporte externo es despreciable y, por lo tanto, el transporte de masa tiene lugar por difusión molecular a través de los poros.

El modelo más sencillo de difusión intraparticular se deduce de la segunda ley de Fick, suponiendo que: i) la difusividad intraparticular D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) es constante, ii) la cantidad de adsorbato adsorbida en el adsorbente es pequeña frente a la presente en disolución y iii) la concentración de soluto en la disolución se mantiene constante [39]. De esta forma, se obtiene la siguiente expresión:

$$q_t = k_p t^{0.5} \quad (\text{II.17})$$

siendo q_t la cantidad adsorbida a un tiempo t y k_p la constante de difusión intraparticular, que puede relacionarse con el parámetro D por la Ecuación II.18.

$$k_p = \frac{6q_e}{R_p} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (\text{II.18})$$

Donde R_p es el radio de partícula (cm) y q_e la concentración de soluto sobre el adsorbente en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Por lo tanto, según la Ecuación II.17, representando q_t frente a $t^{0.5}$, se obtiene el valor de k_p de la pendiente de la recta y, mediante la Ecuación II.18, se calcula el valor de D . Sin embargo, este modelo no puede aplicarse en nuestro sistema ya que no se cumplen los tres criterios necesarios; esto es debido a que, en las condiciones en las que se realizaron los experimentos, la concentración de nitroimidazol en disolución no es constante.

En ocasiones, los modelos basados exclusivamente en los fenómenos de transporte externo de masa o de difusión intraparticular son insuficientes para lograr explicar, satisfactoriamente, los resultados experimentales en los sistemas de adsorción. Una posible solución a este problema es combinar ambos fenómenos en un modelo general que tenga en consideración las aportaciones de ambas etapas al proceso global. En este Capítulo se ha aplicado un modelo propuesto por Leyva-Ramos y col. [37] para tratar de interpretar la velocidad de adsorción de los nitroimidazoles sobre los carbones activados. Dicho modelo, derivado de la aplicación de balances de masa entre la disolución y la superficie del adsorbente, considera las siguientes suposiciones: i) las partículas del adsorbente son esféricas, ii) la difusión intraparticular se produce sólo a través del volumen de poro, no en la superficie y iii) la adsorción en los sitios activos de la superficie del adsorbente es inmediata.

Para poder aplicar este modelo se debe plantear: i) un balance de masa del soluto en el seno de la disolución (Ec. II.14) y ii) un balance de masa del adsorbato en un elemento diferencial r (cm) de la partícula esférica de adsorbente (Ec. II.19):

$$\underbrace{\varepsilon_p \frac{\partial C_{A,r}}{\partial t}}_a + \underbrace{\rho_p \frac{\partial q}{\partial t}}_b = \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{e,p} \frac{\partial C_{A,r}}{\partial r} \right]}_c \quad (\text{II.19})$$

$C_{A,r}$ = concentración de nitroimidazol (mg/mL) en el volumen de poro a una distancia r de la partícula

ε_p = fracción hueca de la partícula de adsorbente

ρ_p = densidad de la partícula de adsorbente (g/cm^3)

q = masa de nitroimidazol adsorbida en la superficie del adsorbente (mg/g)

$D_{e,p}$ = coeficiente de difusividad efectiva dentro del volumen de poro (cm^2/s)

El significado de cada uno de los términos de la Ecuación II.19 es el siguiente: a) Acumulación de adsorbato en el volumen de poro; b) Acumulación de adsorbato en la superficie del poro; c) Transporte intraparticular del adsorbato, debido solamente a la difusión molecular del mismo en el volumen de poro.

A continuación se establecen las condiciones inicial y frontera para resolver la ecuación diferencial parcial II.19:

$$C_{A,r}=0 \text{ a } t=0; (0 \leq r \leq R)$$

$$\left. \frac{\partial C_{A,r}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{II.20})$$

$$D_{e,p} \left. \frac{\partial C_{A,r}}{\partial r} \right|_{r=R} = k_L (C - C_{A,R}) \quad (\text{II.21})$$

La difusividad efectiva en el volumen de poro $D_{e,p}$ ($\text{cm}^2\text{-s}^{-1}$) se calculó a partir de la siguiente ecuación [40]:

$$D_{e,p} = \frac{\varepsilon_p D_{AB}}{\tau_p} \quad (\text{II.22})$$

donde ε_p es la fracción de huecos del adsorbente (Ec. II.23), D_{AB} , la difusividad molecular del adsorbato en la disolución (Ec. II.24) y τ_p la tortuosidad de los poros (con valor entre 2 y 6 para los carbones activados [41]).

$$\varepsilon_p = \frac{(V_p)}{\left(V_p + \frac{1}{\rho_s} \right)} \quad (\text{II.23})$$

Donde V_p es el volumen de poro accesible al agua (cm^3/g) y ρ_s la densidad del sólido (g/cm^3).

$$D_{AB} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\Phi M_B)^{1/2} T}{\eta_{Bv} V_A^{0.6}} \quad (\text{II.24})$$

Donde Φ 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 a la temperatura de ebullición y η_{Bv} , la viscosidad del agua (0.8904 centipoises). El volumen molar de cada nitroimidazol se muestra en la Tabla II.1.

Como se ha comentado en el apartado 2.4.2., se considera que la adsorción en los sitios activos es instantánea, y, por lo tanto, la isoterma de adsorción puede relacionar la cantidad adsorbida, q , con la concentración del adsorbato en el volumen de poro, $C_{A,r}$:

$$q = f(C_{A,r}) \quad (\text{II.25})$$

Los términos de las ecuaciones se adimensionalizan para poderlas resolver numéricamente [37]. De esta manera, los términos se simplifican quedando una ecuación adimensional, para cuya resolución se ha empleado el programa de cálculo PDESOL. Los datos calculados por el programa se han comparado con los obtenidos experimentalmente para comprobar si el modelo explica satisfactoriamente el proceso, en caso negativo, se modifica el parámetro de la tortuosidad para tratar de ajustarlo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización 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 los nitroimidazoles que se han estudiado en esta Tesis.

3.1.1. Caracterización textural

Los resultados obtenidos en la caracterización textural de los carbones activados se muestran en las Tablas II.2 y II.3. Se puede observar que los tres carbones presentan una elevada área superficial, con valores comprendidos entre 848 y 1301 m²·g⁻¹. Los

volúmenes de microporos determinados con N_2 son muy elevados, presentando valores comprendidos entre 0.361 y 0.423 $cm^3 \cdot g^{-1}$; sin embargo, cuando estos volúmenes se determinan con CO_2 , los valores obtenidos disminuyen considerablemente (Tabla II.2).

Tabla II.2. Características texturales de los carbones activados.

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)	$W_o(N_2)/W_o(CO_2)$
S	1225	0.391	0.279	1.02	0.65	22.0	28.0	1.40
M	1301	0.423	0.295	1.69	0.70	17.8	26.9	1.43
C	848	0.361	0.158	0.66	0.49	27.8	33.5	2.28

Tabla II.3. Superficie externa y distribución del tamaño de poro de los carbones activados.

Carbón activado	S_{ext} (m^2/g)	V_2 (cm^3/g)	V_3 (cm^3/g)	V_{H_2O} (cm^3/g)
S	46.9	0.044	0.481	0.983
M	41.9	0.101	0.284	0.729
C	28.0	0.061	0.154	0.512

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, $W_o(N_2)$ [43,44]. Este hecho viene confirmado por el tamaño medio de los microporos (L_o) determinado por ambos adsorbatos; en el caso del N_2 , los valores de L_o son considerablemente más elevados que en el caso del CO_2 .

Un parámetro del carbón activado determinante en los procesos de adsorción en fase acuosa es el volumen de poros accesible al agua (V_{H_2O}), puesto que los poros que no sean accesibles al agua no serán efectivos para la adsorción; de acuerdo con los datos de la Tabla II.3, estos carbones presentan un V_{H_2O} muy elevado, alcanzando valores superiores a 0.5 cm^3/g .

Es interesante destacar que el carbón C es el que presenta la textura porosa menos desarrollada de los tres carbones activados utilizados en este estudio; así, este carbón muestra los menores valores de S_{BET} , S_{ext} , V_3 , $W_0(\text{N}_2)$, $W_0(\text{CO}_2)$ y $V_{\text{H}_2\text{O}}$. Todos estos factores texturales serán de gran utilidad para justificar el comportamiento de los carbones activados en la cinética de adsorción de los nitroimidazoles.

3.1.2. Caracterización química

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 los nitroimidazoles, se ha llevado a cabo la caracterización de la misma. En las Tablas II.4 y II.5 se recogen los valores de las distintas características químicas de los carbones.

Tabla II.4. Grupos superficiales oxigenados de los carbones activados.

Carbón activado	Grupos Carboxílicos ($\mu\text{eq/g}$)	Grupos Lactónicos ($\mu\text{eq/g}$)	Grupos Fenólicos ($\mu\text{eq/g}$)	Grupos Carbonilos ($\mu\text{eq/g}$)
S	0.0	56.0	244.0	146.7
M	40.0	120.0	156.0	84.0
C	0.0	53.3	433.3	220.0

Tabla II.5. Características químicas de los carbones activados.

Carbón activado	Grupos Ácidos ($\mu\text{eq/g}$)	Grupos Básicos ($\mu\text{eq/g}$)	pH_{pzc}	Oxígeno (%)	Cenizas (%)
S	446.7	1080.0	9.0	9.8	6.07
M	400.0	440.0	7.7	7.4	5.30
C	706.7	986.7	8.8	12.3	0.42

En los apartados 2.1.4 y 2.1.5 se han descrito brevemente los procedimientos experimentales seguidos para la determinación del pH del punto de carga cero (pH_{PZC}) y la cuantificación de los grupos superficiales ácidos y básicos. Los datos mostrados

en las Tablas II.4 y II.5 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 y con un elevado porcentaje de oxígeno (valores superiores al 7%) y de grupos fenólicos. Es interesante destacar el bajo contenido en cenizas del carbón procedente del coque de petróleo (carbón C), con un 0.42% de cenizas.

En la Tabla II.6 se presentan los resultados de las calorimetrías de inmersión en agua y benceno de los diferentes carbones activados. 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 [45,46].

Tabla II.6. 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 ²)	(J/g)	(mJ/m ²)	
S	136.7	111.6	48.4	39.5	0.65
M	114.3	87.8	37.2	28.6	0.67
C	128.5	151.5	62.0	73.1	0.52

Los resultados de la Tabla II.6 muestran que los valores más elevados de $\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})$ los presentan los carbones S y C, los cuales se caracterizan por tener un mayor contenido en oxígeno (Tabla II.5). Así, cuando el calor de adsorción de agua se expresa por gramo de carbón, éste guarda una relación lineal, con un coeficiente de correlación de 0.998, con el contenido en oxígeno de los carbones activados (Tabla II.5). Resultados similares han sido encontrados por diferentes investigadores; así, por ejemplo, Barton y Harrison [47] 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 CO₂ del carbón activado comercial Spheron 6. Más recientemente, Bradley y col. [48] y Barton y col. [49] 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 [45,46]. 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 $L_o(\text{CO}_2)$. Además, cuando el calor de adsorción de benceno se expresa por m^2 de carbón, éste guarda una relación lineal inversa con el volumen de microporos $W_o(\text{N}_2)$ de los carbones activados y una relación lineal directamente proporcional a la energía característica de los mismos $E_o(\text{N}_2)$, con un coeficiente de correlación de 0.997.

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 II.26.

$$1 - \left(\frac{\Delta H_i(\text{H}_2\text{O})}{\Delta H_i(\text{C}_6\text{H}_6)} \right) \quad (\text{II.26})$$

En la Tabla II.6 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 comprendidos entre 0.52 y 0.67. Resulta interesante comprobar como el coeficiente de hidrofobicidad aumenta linealmente a medida que disminuye el contenido en oxígeno del carbón (Tabla II.5), siendo el orden carbón C < carbón S < carbón C.

3.2. Cinéticas de adsorción

En las Figuras II.3 a, b, c y d se representan las curvas de la disminución de la concentración de los nitroimidazoles en función del tiempo de contacto con los diferentes carbones activados.

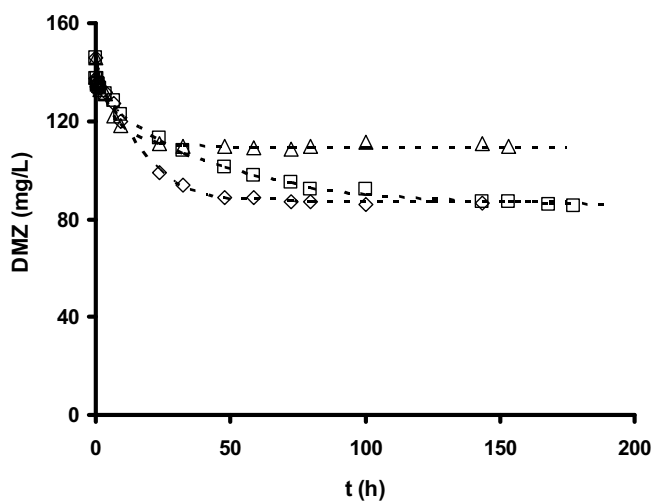


Figura II.3a. Cinéticas de adsorción de DMZ sobre los carbonos activados. pH= 7, [DMZ]₀= 150 mg/L, T= 298 K, [Carbón activado]= 0.2 g/L. (◇), S; (△), M; (□), C.

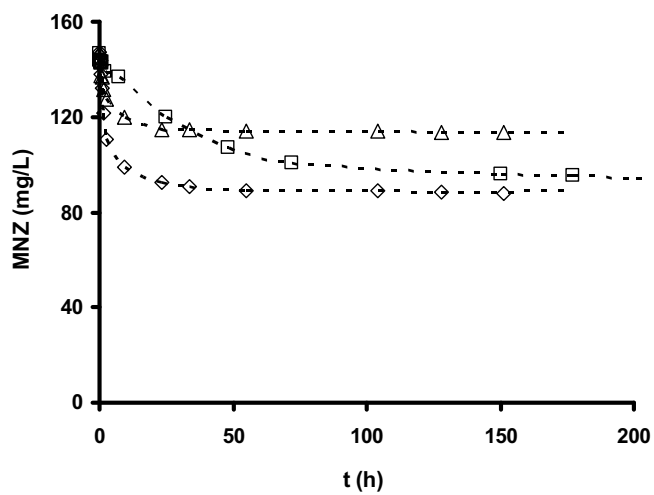


Figura II.3b. Cinéticas de adsorción de MNZ sobre los carbonos activados. pH= 7, [MNZ]₀= 150 mg/L, T= 298 K, [Carbón activado]= 0.2 g/L. (◇), S; (△), M; (□), C.

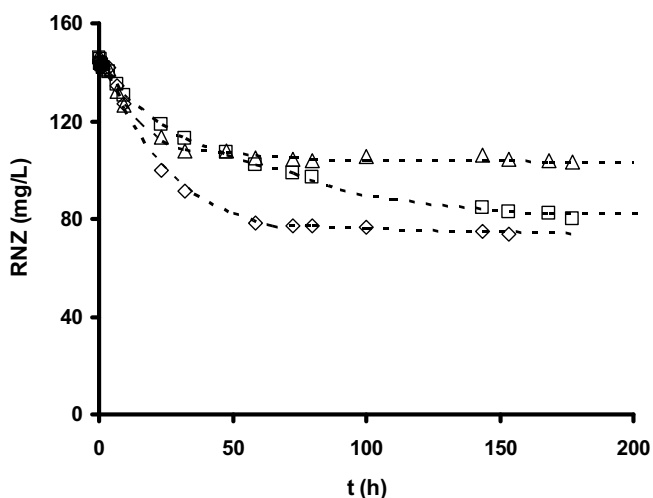


Figura II.3c. Cinéticas de adsorción de RNZ sobre los carbones activados. pH= 7, $[RNZ]_0= 150$ mg/L, T= 298 K, $[Carbón\ activado]= 0.2$ g/L. (\diamond), S; (Δ), M; (\square), C.

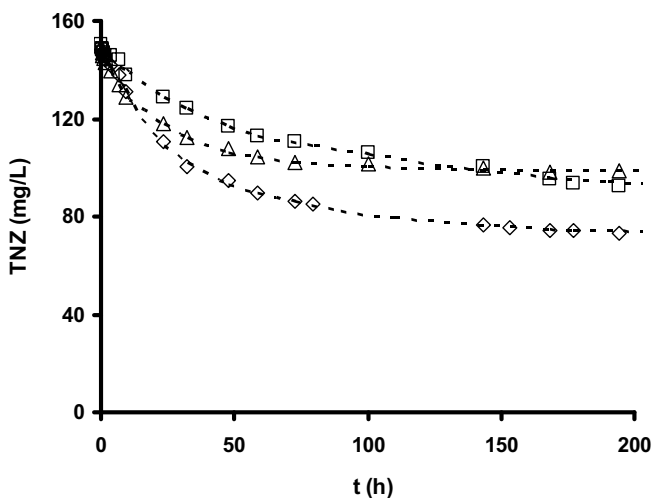


Figura II.3d. Cinéticas de adsorción de TNZ sobre los carbones activados. pH= 7, $[TNZ]_0= 150$ mg/L, T= 298 K, $[Carbón\ activado]= 0.2$ g/L. (\diamond), S; (Δ), M; (\square), C.

Se puede observar que, independientemente del carbón y nitroimidazol considerado, el equilibrio se alcanza una vez transcurridas 200 horas de contacto. Además, es interesante señalar que en el carbón M se alcanza el equilibrio de adsorción más rápidamente que en el resto de los carbones, mientras que el carbón C es el que

presenta una cinética de adsorción más lenta. Otro aspecto importante es que, independientemente del carbón considerado, la molécula de MNZ presenta los tiempos más cortos para alcanzar el equilibrio. Por ejemplo, los tiempos cercanos al equilibrio en el carbón S son 55, 74, 76 y 195 h para el MNZ, DMZ, RNZ y TNZ, respectivamente. Estos resultados indican que la velocidad de adsorción del MNZ es más rápida que para las demás moléculas; sin embargo, de acuerdo con la difusividad molecular de los nitroimidazoles (Tabla II.1), era de esperar que el orden de la velocidad de adsorción decreciera a medida que aumenta el tamaño de las moléculas adsorbidas, es decir, en el orden DMZ < MNZ < RNZ < TNZ. Este comportamiento se discutirá más adelante.

3.2.1. Modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden

Con el fin de cuantificar la velocidad del proceso de adsorción de los nitroimidazoles sobre los distintos 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 [31,32] expuestos en el apartado 2.4.1. (Figuras All.4-7 del Anexo). En las Tablas II.7 a, b, c y d se presentan los valores de las constantes de velocidad (k_1 y k_2) obtenidos para los cuatro compuestos estudiados.

Tabla II.7a. Constantes de velocidad, coeficientes de correlación y concentraciones en el equilibrio de MNZ obtenidas experimentalmente y mediante los modelos cinéticos de pseudo 1^{er} y pseudo 2^o orden.

Carbón activado	q_e (exp.) (mmol/g)	Pseudo 1 ^{er} orden			Pseudo 2 ^o orden		
		$k_1 \cdot 10^2$ (h ⁻¹)	R ²	q_e (teórico) (mmol/g)	$k_2 \cdot 10^2$ (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²	q_e (teórico) (mmol/g)
S	1.703	11.59	0.913	1.377	13.54	0.998	1.756
M	0.970	16.85	0.926	1.208	43.94	0.999	0.983
C	1.512	2.86	0.999	1.448	2.05	0.998	1.725

Tabla II.7b. Constantes de velocidad, coeficientes de correlación y concentraciones en el equilibrio de DMZ obtenidas experimentalmente y mediante los modelos cinéticos de pseudo 1^{er} y pseudo 2^o orden.

Carbón activado	q_e (exp.) (mmol/g)	Pseudo 1 ^{er} orden			Pseudo 2 ^o orden		
		$k_1 \cdot 10^2$ (h ⁻¹)	R ²	q_e (teórico) (mmol/g)	$k_2 \cdot 10^2$ (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²	q_e (teórico) (mmol/g)
S	2.095	6.30	0.993	1.935	3.96	0.994	2.305
M	1.300	10.35	0.992	1.006	40.78	0.998	1.265
C	2.106	2.49	0.993	1.798	2.72	0.994	2.260

Tabla II.7c. Constantes de velocidad, coeficientes de correlación y concentraciones en el equilibrio de TNZ obtenidas experimentalmente y mediante los modelos cinéticos de pseudo 1^{er} y pseudo 2^o orden.

Carbón activado	q_e (exp.) (mmol/g)	Pseudo 1 ^{er} orden			Pseudo 2 ^o orden		
		$k_1 \cdot 10^2$ (h ⁻¹)	R ²	q_e (teórico) (mmol/g)	$k_2 \cdot 10^2$ (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²	q_e (teórico) (mmol/g)
S	1.508	2.20	0.991	1.391	1.88	0.998	1.748
M	1.028	3.53	0.996	1.060	6.48	0.999	1.100
C	1.152	1.45	0.987	1.071	1.19	0.990	1.467

Tabla II.7d. Constantes de velocidad, coeficientes de correlación y concentraciones en el equilibrio de RNZ obtenidas experimentalmente y mediante los modelos cinéticos de pseudo 1^{er} y pseudo 2^o orden.

Carbón activado	q_e (exp.) (mmol/g)	Pseudo 1 ^{er} orden			Pseudo 2 ^o orden		
		$k_1 \cdot 10^2$ (h ⁻¹)	R ²	q_e (teórico) (mmol/g)	$k_2 \cdot 10^2$ (mM ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²	q_e (teórico) (mmol/g)
S	1.762	4.46	0.994	1.852	2.37	0.985	2.040
M	1.075	5.81	0.970	1.048	11.39	0.996	1.112
C	1.612	1.91	0.993	1.601	1.15	0.991	1.965

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 para tres casos, los valores de R^2 obtenidos en modelo de pseudo-segundo orden son siempre mayores de 0.99. Así, de acuerdo con este criterio, el

modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor que el modelo de pseudo-primer orden a los datos experimentales. Sin embargo, si se consideran los parámetros q_e (calculado teóricamente) y se comparan con q_e (experimental) se puede observar que el modelo de pseudo-primer orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales para la mayoría de los sistemas nitroimidazol-carbón; Así, puesto que no existe modelo cinético que se ajuste perfectamente a todos los resultados experimentales, se ha decidido considerar los parámetros q_e (calculado teóricamente) y R^2 como criterios de selección. Para ello, 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 los nitroimidazoles en los carbones activados. A modo de ejemplo, en la Figura II.4 se muestran los resultados obtenidos para el DMZ, el resto se encuentran recogidos en el Anexo (Figuras All.4-7).

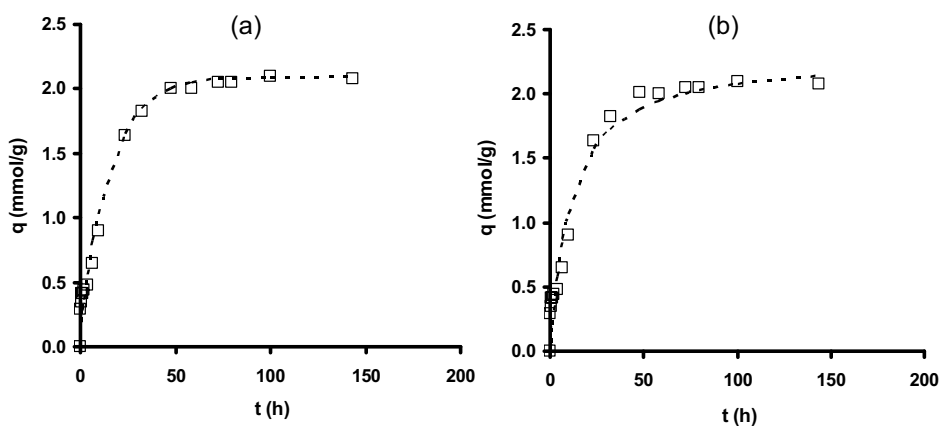


Figura II.4. Cinéticas de adsorción de DMZ sobre el carbón activado S. pH= 7, $[DMZ]_0= 150$ mg/L, $T= 298$ K, $[S]= 0.2$ g/L. (---), predicción de los modelos cinéticos de (a) pseudo 1^{er} y (b) pseudo 2^o orden; (\square), datos experimentales.

Como se observa en la Figura II.4, el modelo de pseudo-primer orden reproduce de forma más exacta los datos obtenidos experimentalmente durante la adsorción de DMZ sobre el carbón S, a pesar de que, con ambos modelos, los valores de q_e teóricos se aproximan bastante a los valores de q_e experimentales y los datos de R^2 son cercanos a la unidad. De este modo, tras aplicar este criterio al resto de experiencias, se ha podido comprobar que:

1) Las cinéticas de adsorción de MNZ, DMZ y RNZ para los tres carbones estudiados se ajustan preferentemente a un modelo de pseudo-primer orden, mientras que para el nitroimidazol de mayor volumen (TNZ), es más adecuado aplicar el modelo de pseudo-segundo orden para reproducir los resultados experimentales.

2) Independientemente del modelo empleado, en general, la velocidad de adsorción en los tres carbones activados decrece en el orden MNZ > DMZ > RNZ > TNZ (Fig. II.5).

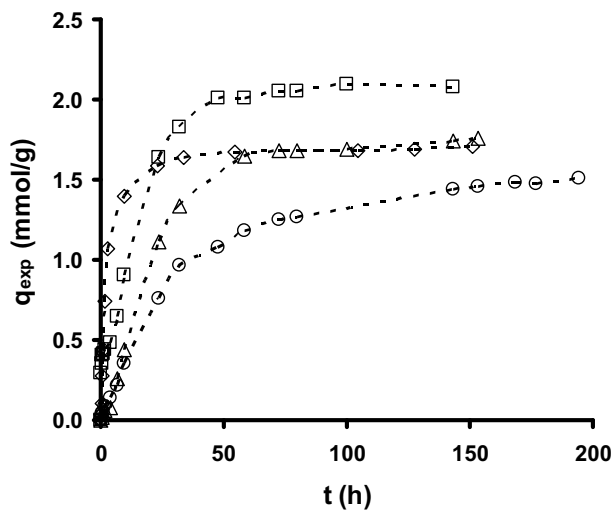


Figura II.5. Cinéticas de adsorción de los nitroimidazoles sobre el carbón activado S. pH 7, [Nitroimidazol]₀ = 150 mg/L, T = 298 K, [S] = 0.2 g/L. (◇), MNZ; (□), DMZ; (△), RNZ; (○), TNZ.

Estos resultados parecen indicar que los parámetros texturales no son los únicos responsables de la velocidad de adsorción, ya que, compuestos como el MNZ se adsorben más rápidamente que otros de menor tamaño, como es el caso del DMZ. Sin embargo, es cierto que una porosidad más desarrollada en los carbones activados (Tablas II.2 y II.3), favorece este proceso, tal y como ocurre con el carbón activado M.

Se han relacionado los valores de k_1 y k_2 (Tabla II.7) con las propiedades químicas y texturales de los correspondientes carbones activados (Tablas II.2-6). Es interesante destacar que, en general, no se ha observado una clara relación entre los valores de

las constantes de velocidad de pseudo-primero y pseudo-segundo orden 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 se incrementa el volumen de microporos del carbón activado, $W_o(N_2)$, y el tamaño medio de los microporos, $L_o(N_2)$, Figura II.6.

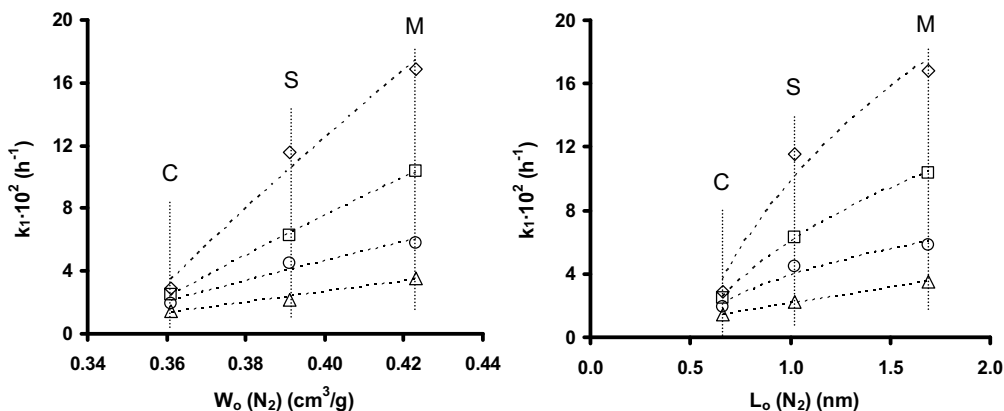


Figura II.6. Relación de la constante de velocidad de adsorción de los nitroimidazoles (k_1) frente a $W_o(N_2)$ y $L_o(N_2)$ de los tres carbones activados. (◇), MNZ; (□), DMZ; (○), RNZ; (△), TNZ.

Este hecho parece indicar que el volumen y el tamaño medio de los microporos condicionan, en gran medida, la velocidad de adsorción de los nitroimidazoles. Sin embargo, tanto la microporosidad más estrecha, $W_o(CO_2)$, como la meso- y macroporosidad parecen ser factores texturales que no condicionan, en gran medida, la velocidad de adsorción de estos sistemas.

Se han relacionado las constantes de velocidad de adsorción de los nitroimidazoles con las propiedades químicas superficiales del carbón activado. En la Figura II.7 se observa que las constantes cinéticas k_1 (Tabla II.7) aumentan a medida que disminuye el porcentaje en oxígeno del carbón activado (Tabla II.5), al igual que ocurre al disminuir el contenido en grupos carbonilo (Fig. II.8) y grupos fenólicos (Fig. II.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.

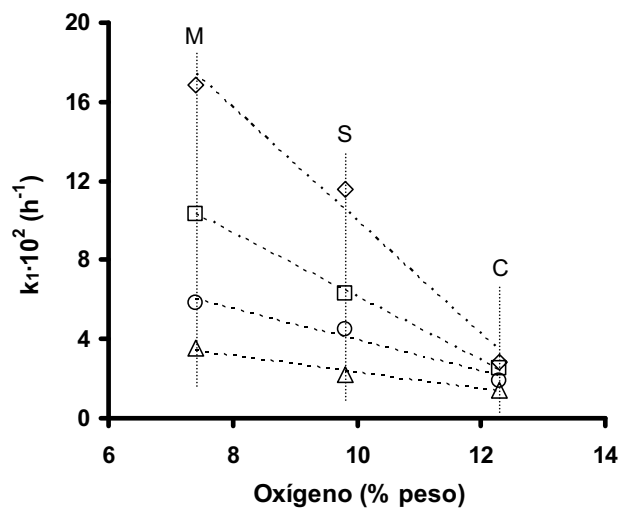


Figura II.7. Constantes cinéticas de pseudo 1^{er} orden (k_1) en función del contenido en oxígeno de los tres carbones activados. (◇), MNZ; (□), DMZ; (○), RNZ; (△), TNZ.

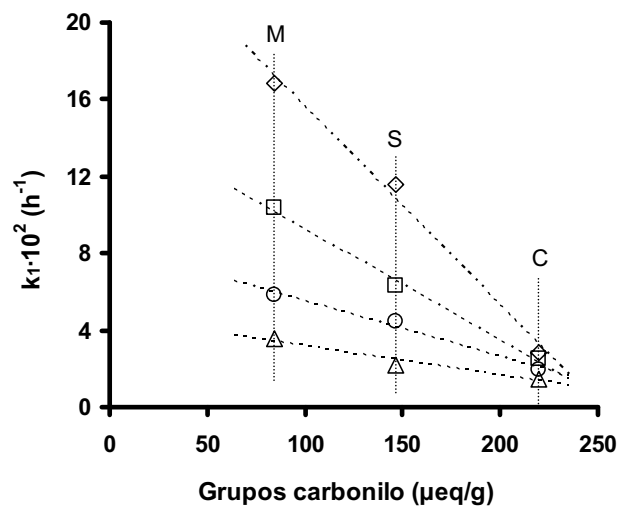


Figura II.8. Constantes cinéticas de pseudo 1^{er} orden en función del contenido en grupos carbonilo de los carbones activados. (◇), MNZ; (□), DMZ; (○), RNZ; (△), TNZ.

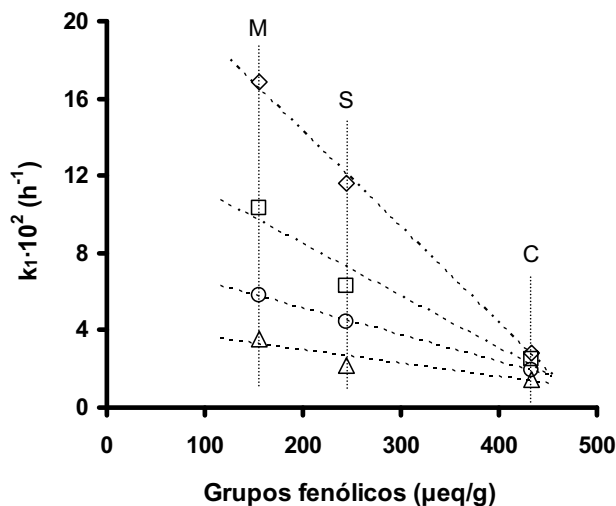


Figura II.9. Constantes cinéticas de pseudo 1^{er} orden en función del contenido en grupos fenólicos de los carbonos activados. (◇), MNZ; (□), DMZ; (○), RNZ; (△), TNZ.

Los resultados presentados en las Figuras II.7-9 muestran que, a medida que disminuyen la cantidad de oxígeno, grupos carbonilos y fenólicos de los carbonos, mayor son las constantes de velocidad de adsorción. Este comportamiento es común para todos los nitroimidazoles; sin embargo, la relación entre ambos parámetros (reflejada por la pendiente) disminuye en el orden MNZ > DNZ > RNZ > TNZ.

Las relaciones detectadas en las Figuras II.7-9 indican que la velocidad de adsorción de estos nitroimidazoles se encuentra directamente relacionada con la hidrofobicidad del carbón, la cual, como se comentó anteriormente, disminuye con el contenido en oxígeno de los carbonos. Así, a medida que disminuye el contenido en oxígeno del carbón, aumenta su hidrofobicidad y, por lo tanto, disminuye la competencia entre las moléculas de agua y las de nitroimidazol por los sitios de adsorción de la superficie del carbón; este hecho conlleva un incremento en la velocidad de adsorción del nitroimidazol. Así, cuando se relaciona la hidrofobicidad relativa de los carbonos (Tabla II.6) con la constante de adsorción (Fig. II.10) se observa un aumento de k_1 al incrementarse la hidrofobicidad de los carbonos.

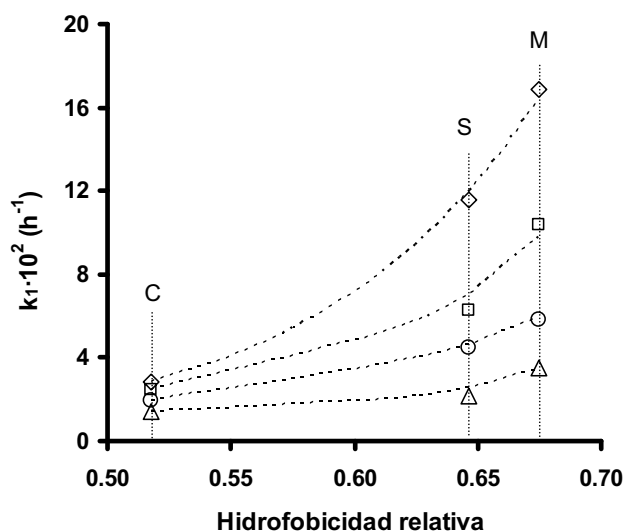


Figura II.10. Constantes cinéticas de pseudo 1^{er} orden (k_1) en función de la hidrofobicidad relativa de los tres carbones activados. (\diamond), MNZ; (\square), DMZ; (\circ), RNZ; (\triangle), TNZ.

3.2.2. Modelo cinético basado en el transporte externo de masa

Como se ha indicado en el apartado experimental de este Capítulo, la transferencia externa de los nitroimidazoles en disolución hasta la superficie del carbón activado es uno de los procesos que controlan la velocidad de adsorción. Así, de acuerdo con las Ecuaciones II.15 y II.16, se han obtenido los valores del coeficiente de transferencia externa de masa (k_L) de los diferentes sistemas durante las primeras horas de adsorción. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las Tablas II.8.

Tabla II.8. Valores del coeficiente de transferencia externa de masa (k_L) durante adsorción de los nitroimidazoles sobre los carbones activados.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	MNZ		DMZ		TNZ		RNZ	
		$k_L \cdot 10^3$ (cm/s)	R ²	$k_L \cdot 10^3$ (cm/s)	R ²	$k_L \cdot 10^3$ (cm/s)	R ²	$k_L \cdot 10^3$ (cm/s)	R ²
S	0.661	0.20	0.987	0.56	0.953	0.76	0.984	0.75	0.944
M	0.784	0.19	0.954	1.09	0.984	1.04	0.998	0.92	0.964
C	0.947	0.14	0.891	1.82	0.980	1.43	0.900	1.52	0.985

De acuerdo con los valores de R² expuestos en la Tabla, se puede indicar que los datos experimentales obtenidos para las primeras horas del proceso de adsorción no se ajustan correctamente a la Ecuación II.16. Este hecho indica que, aunque el

transporte externo de masa desempeñe un papel importante al comienzo del proceso de adsorción de los nitroimidazoles, no es la única fuerza impulsora implicada en el mecanismo de adsorción.

Al igual que para el caso del modelo cinético de pseudo-primer orden, se han intentado relacionar los valores de k_L (Tabla II.8) con las propiedades texturales y químicas de los correspondientes carbones activados; sin embargo, no se ha observado ninguna relación clara entre los valores de k_L y dichos parámetros.

3.2.3. Modelo general de difusión

Para completar el estudio de las cinéticas de adsorción de los nitroimidazoles sobre los carbones activados, se ha aplicado el modelo general propuesto por Leyva y col. [37], basado en la combinación del transporte externo de materia y la difusión intraparticular, descrito en el apartado 2.4.2.2 de este Capítulo (Ecs. II.19-25). Según este modelo, la difusividad efectiva en el volumen de poro ($D_{e,p}$) puede calcularse según la Ecuación II.22, puesto que todos los parámetros son conocidos excepto la tortuosidad (τ_p). Leyva y Geankoplis [41] indicaron que los valores de tortuosidad pueden oscilar entre 2 y 6 para los carbones activados; en nuestro caso se ha considerado, inicialmente, una τ_p de 3.5.

De este modo, tras realizar un ajuste del parámetro τ_p , se obtienen los valores de $D_{e,p}$ corregidos (D_{corr}) para que la tendencia que predice el modelo se aproxime a los resultados experimentales de las cinéticas de adsorción. Una vez resueltas las ecuaciones planteadas en el modelo difusional (Ecs. II.19-25) mediante el programa de cálculo PDESOL, en la Figura II.12 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para la adsorción de DMZ sobre el carbón activado S. En la Tabla II.9 se exponen los valores de la difusividad efectiva teóricos ($D_{e,p}$) y corregidos (D_{corr}) obtenidos para cada uno de los carbones activados.

Como se observa en la Figura II.12, la primera aproximación, que supone un valor de tortuosidad de 3.5, predice que el equilibrio de adsorción en este sistema se alcanzaría una vez transcurridas las primeras 130 horas de contacto. Los resultados experimentales muestran que dicho equilibrio se alcanza cuando ha transcurrido, aproximadamente, este tiempo, por lo que, el valor de $D_{e,p} = 10.84 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, estimado

para la muestra S, es bastante satisfactorio. Estos valores indican que el modelo general de difusión permite reproducir con bastante precisión los resultados experimentales de adsorción, por lo que, la combinación del transporte externo y la difusión explica satisfactoriamente el mecanismo de adsorción en este sistema concreto. Resultados similares se han observado para el carbón activado C (Tabla II.9); sin embargo, el carbón activado M, presenta una predicción menos satisfactoria (Fig. II.13).

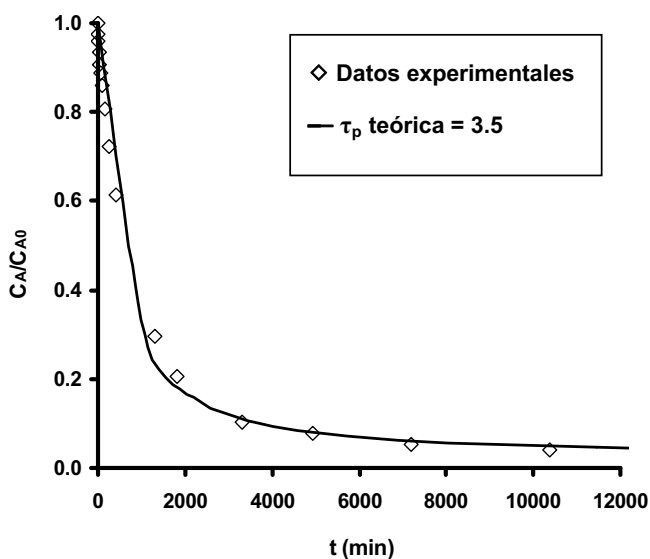


Figura II.12. Cinéticas de adsorción del DMZ sobre el carbón activado S. pH= 7, [DMZ]₀= 150 mg/L, T= 298 K, [S]= 1 g/L.

Tabla II.9. Resultados obtenidos al aplicar el modelo general de difusión a la adsorción de DMZ sobre los diferentes carbones activados. [Carbón activado]₀= 1 g/L, C_{A0}= 150 mg/L.

Carbón activado	C _{A∞} (mg/L)	D _{e,p} ·10 ⁷ (cm ² /s)	D _{corr} ·10 ⁷ (cm ² /s)	τ _p corregida
S	5.93	10.84	10.14	3.74
M	9.27	10.01	24.07	1.45
C	8.41	8.99	8.75	3.59

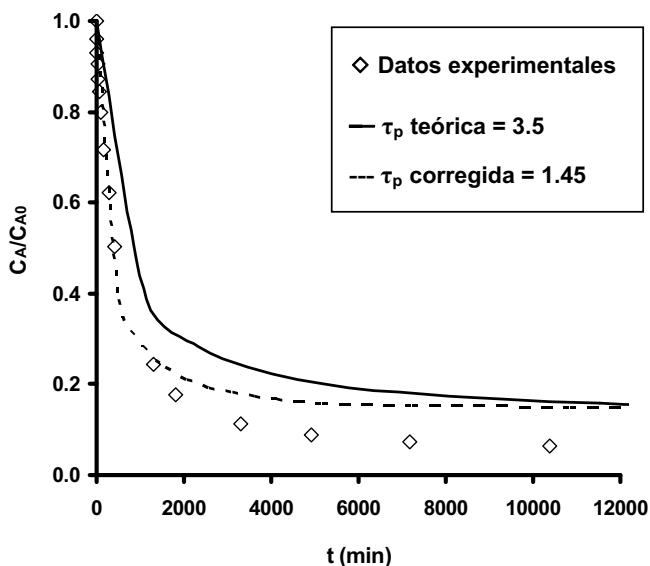


Figura II.13. Cinéticas de adsorción del DMZ sobre el carbón activado M. pH= 7, [DMZ]₀= 150 mg/L, T= 298 K, [M]= 1 g/L.

Como se observa en la Figura II.13, en el sistema DMZ-carbón M, los resultados experimentales muestran dos grandes diferencias frente al modelo teórico: i) una mayor velocidad de adsorción y ii) una concentración superior de DMZ adsorbido en el equilibrio. El primer punto puede justificarse por una menor cantidad de impedimentos estéricos, lo que se traduce en una mayor difusividad efectiva, y estaría relacionado con el mayor volumen de mesoporos del carbón activado M (Tabla II.3). De este modo, tras modificar la tortuosidad hasta un valor de 1.45, se obtiene una difusividad efectiva corregida (D_{corr}) igual a $24.07 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ y una predicción del modelo teórico que se acerca, significativamente, a los resultados experimentales. Sin embargo, tal y como muestra la Figura II.13, incluso con estas modificaciones, el modelo no satisface adecuadamente la predicción de los valores de cantidad adsorbida en el equilibrio, lo que parece indicar que la difusividad del DMZ a través del carbón activado puede verse afectada positivamente debido a un mayor acceso del contaminante a los poros más estrechos; este hecho está justificado puesto que el carbón activado M dispone de una microporosidad más desarrollada (W_o) y más ancha (L_o) que la del resto de adsorbentes estudiados (Tabla II.2). Ya que estos aspectos sobre la diferencia de microporosidad no son considerados por el modelo teórico propuesto, éste resulta insuficiente para explicar con total exactitud el mecanismo de adsorción de este sistema concreto.

Los resultados obtenidos al aplicar el modelo general de difusión al proceso de adsorción de DMZ, mostrados anteriormente, son análogos a los obtenidos para RNZ y TNZ, con la excepción de que los valores de tortuosidad corregidos han sido, incluso, superiores al valor teórico de 3.5. Los valores obtenidos al aplicar el modelo general de difusión a estos dos últimos nitroimidazoles se recogen en las Tablas II.10 y II.11. Para estos sistemas, el modelo puede corregirse para lograr un mejor ajuste de los datos experimentales, con lo que la difusividad efectiva ($D_{e,p}$) toma un valor corregido inferior (D_{corr}). En la Figura II.14 se observa, a modo de ejemplo, que para el RNZ, la tortuosidad del carbón activado S necesaria para alcanzar el valor de D_{corr} debe ser 4.33, un valor ligeramente superior a 3.5 fijado inicialmente. Este hecho se repite para la adsorción del RNZ y TNZ sobre los 3 carbones activados (Tablas II.10 y II.11), y puede justificarse por el mayor tamaño de estas dos moléculas, dificultando la difusión a través del adsorbente.

Tabla II.10. Resultados obtenidos al aplicar el modelo general de difusión a la adsorción de RNZ sobre los diferentes carbones activados. [Carbón activado]₀= 1 g/L, C_{A0} = 150 mg/L.

Carbón activado	$C_{A\infty}$ (mg/L)	$D_{e,p} \cdot 10^7$ (cm ² /s)	$D_{corr} \cdot 10^7$ (cm ² /s)	τ_p corregida
S	3.05	9.28	7.50	4.33
M	4.03	8.57	6.11	4.91
C	5.11	7.70	7.02	3.84

Tabla II.11. Resultados obtenidos al aplicar el modelo general de difusión a la adsorción de TNZ sobre los diferentes carbones activados. [Carbón activado]₀= 1 g/L, C_{A0} = 150 mg/L.

Carbón activado	$C_{A\infty}$ (mg/L)	$D_{e,p} \cdot 10^7$ (cm ² /s)	$D_{corr} \cdot 10^7$ (cm ² /s)	τ_p corregida
S	1.51	7.56	5.84	4.53
M	0.96	6.98	5.64	4.36
C	4.15	6.27	5.59	3.92

El MNZ presenta un comportamiento diferente al resto de nitroimidazoles. En la Figura II.15 se muestra, a modo de ejemplo, la cinética de adsorción de MNZ sobre el carbón activado S y en la Tabla II.12, los parámetros correspondientes a los tres carbones. Se observa que los valores de tortuosidad corregidos para conseguir que el modelo se

ajuste son, en general, inferiores a los correspondientes al resto de los nitroimidazoles, de modo que los carbones M y C (Tabla II.12) son inferiores a los propuestos por Leyva y col. [41] para carbones activados. Así, según los datos mostrados en la Tabla II.12, la tortuosidad corregida está comprendida entre 1.47 y 2.17 para los distintos carbones, lo que supone una gran diferencia frente a los obtenidos para el resto de nitroimidazoles, excepto para el sistema DMZ-carbón M (Tabla II.9) que presenta una tortuosidad corregida de 1.45.

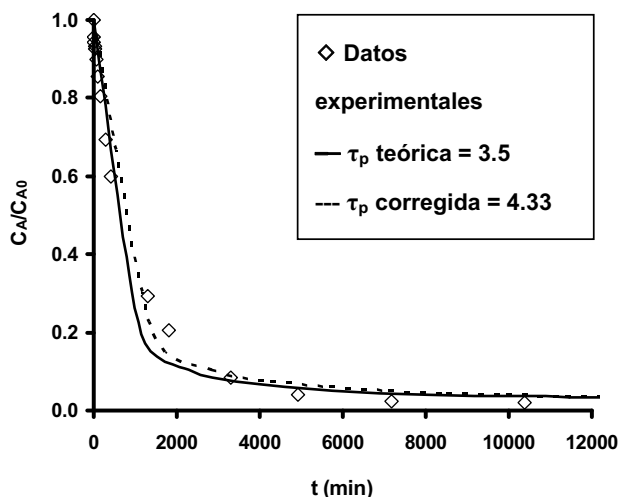


Figura II.14. Cinéticas de adsorción del RNZ sobre el carbón activado S. pH= 7, $[RNZ]_0 = 150$ mg/L, $T = 298$ K, $[S] = 1$ g/L.

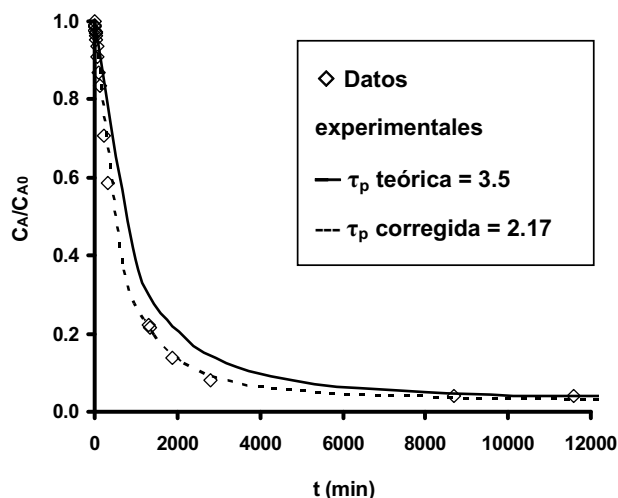


Figura II.15. Cinéticas de adsorción del MNZ sobre el carbón activado S. pH= 7, $[MNZ]_0 = 150$ mg/L, $T = 298$ K, $[S] = 1$ g/L.

Tabla II.12. Resultados obtenidos al aplicar el modelo general de difusión a la adsorción de MNZ sobre los diferentes carbones activados. [Carbón activado]₀= 1 g/L, C_{A0}= 150 mg/L.

Carbón activado	C _{A∞} (mg/L)	D _{e,p} ·10 ⁷ (cm ² /s)	D _{corr} ·10 ⁷ (cm ² /s)	τ _p corregida
S	5.40	9.55	15.42	2.17
M	8.41	8.82	20.30	1.52
C	6.50	7.92	18.85	1.47

Este comportamiento corrobora que la adsorción del MNZ tiene lugar mediante un mecanismo de adsorción diferente al del resto de nitroimidazoles. Si se tiene en cuenta que, en general, la difusividad de DMZ, la molécula de menor tamaño, es menor que la de MNZ, se puede indicar que, los parámetros texturales del carbón no parecen ser los responsables de la mayor velocidad de adsorción del MNZ. Por esta razón, los resultados presentados a lo largo de este Capítulo parecen indicar que las características químicas del adsorbato y del adsorbente son los parámetros que controlan, en mayor medida, la velocidad de adsorción de estos compuestos.

Cabe esperar que, para un mismo carbón activado, los valores de tortuosidad se incrementen a medida que aumenta el tamaño molecular del adsorbato cuando tiene lugar la restricción de poro. Los valores de τ_p de DMZ, RNZ y TNZ se encuentran dentro del rango recomendado, y el tamaño molecular de MNZ es menor que los tamaños de RNZ y TNZ pero mayor que el tamaño de DMZ. Así, los bajos valores de τ_p obtenidos para el MNZ no son debidos a la restricción de poro. Estos resultados se pueden explicar si se considera que la difusión superficial esta teniendo lugar en vez de la difusión intraparticular. Es decir, que la difusión intraparticular del MNZ se debe tanto a la difusión en el volumen de poro como a la difusión en la superficie del carbón activado. La difusión intraparticular del MNZ podría ser más rápida cuando la difusión superficial ocurre simultáneamente con la difusión en el volumen de poro. Puesto que este modelo no considera la difusión en la superficie, los resultados obtenidos pueden dar lugar a valores de D_{e,p} mayores y a una disminución de los valores de τ_p (Tabla II.12). La razón por la cual la difusión superficial toma importancia solamente en el caso de la molécula de MNZ puede ser debido a las interacciones especiales que tienen lugar entre la superficie de los carbones y la molécula de MNZ, que se estudiarán en mayor detalle en el próximo Capítulo.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de la caracterización textural de los carbones activados muestran que los tres carbones presentan una elevada área superficial ($848\text{-}1301\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y una microporosidad muy desarrollada. La composición de los distintos grupos funcionales de la superficie del carbón determina la química superficial de los mismos; así, los carbones C y S presentan una naturaleza fundamentalmente básica, con valores de pH_{PZC} de 8.8 y 9, respectivamente, mientras que el carbón M es ligeramente básico, con un pH_{PZC} cercano a 7.

Al estudiar la velocidad de adsorción de los nitroimidazoles sobre los carbones activados, se observa que en todos los carbones activados se alcanzó el equilibrio de adsorción una vez transcurridas 200 horas de contacto. Tras aplicar los modelos cinéticos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden se ha podido comprobar que:

- 1) La cantidad teórica de nitroimidazol adsorbida en el equilibrio, q_e (teórica), y el coeficiente de correlación lineal, R^2 , obtenidos a partir de los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden no son parámetros adecuados para determinar si estos modelos son capaces de predecir correctamente los resultados experimentales. Para ello, es necesario llevar a cabo la comparación entre la predicción teórica y los datos obtenidos experimentalmente.
- 2) La adsorción de DMZ, MNZ y RNZ sobre los tres carbones estudiados se ajusta mejor a un modelo de pseudo-primero orden, mientras que, para el caso del TNZ, la molécula de mayor volumen, el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor a los resultados experimentales.
- 3) La velocidad de adsorción de los nitroimidazoles decrece en el orden $\text{MNZ} > \text{DMZ} > \text{RNZ} > \text{TNZ}$, por lo que, en el caso de MNZ, el tamaño molecular no parece ser un factor determinante en el proceso.
- 4) La velocidad de adsorción de los nitroimidazoles en los carbones aumenta en el orden carbón $\text{C} < \text{S} < \text{M}$, lo cual está relacionado con la disminución del porcentaje de oxígeno y el aumento de la hidrofobicidad del carbón en este

mismo orden. Así, en general, las interacciones hidrofóbicas parecen ser las que gobiernan la cinética del proceso de adsorción.

El transporte externo de masa es una etapa importante en estos sistemas de adsorción durante las primeras horas de contacto, pero no es la única fuerza impulsora implicada en el proceso. No se ha observado ninguna relación significativa entre los valores del coeficiente de transferencia externa de masa (k_L) y los parámetros texturales o químicos de los carbones activados.

Se ha aplicado un modelo general de difusión que combina el transporte externo de masa y la difusión intraparticular, logrando ajustarse adecuadamente a los datos experimentales en la mayoría de los sistemas estudiados. Existen notables diferencias entre los valores de difusividad para los distintos nitroimidazoles que no parecen estar exclusivamente relacionadas con los parámetros texturales de los carbones o con el tamaño del adsorbato. Por ello, las características químicas del adsorbente y del adsorbato son de gran importancia a la hora de establecer el mecanismo de adsorción de los nitroimidazoles sobre los carbones activados.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In: Chemistry and Physics of Carbon. L.R. Radovic (Ed.), Marcel Dekker, New York, 227-403 (2001).
- [2] C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín. Adsorption of some Substituted Phenols on Activated Carbons from a Bituminous Coal. Carbon. 33, 845 (1995).
- [3] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto. Effect of Chemical Surface Heterogeneity on the Adsorption Mechanism of Dissolved Aromatics on Activated Carbon. Carbon. 38, 1807 (2000).
- [4] M.A. Montes-Morán, J.A. Menéndez, E. Fuente, D. Suárez. Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity: An Ab Initio Study of the H_3O^+ - π Interaction in Cluster Models. Journal of Physical Chemistry B. 102, 5595 (1998).
- [5] R.G. Peel, A. Benedek. Attainment of Equilibrium in Activated Carbon Isotherm Studies. Environmental Science and Technology. 14, 66 (1980).
- [6] H. Tamai, T. Yoshida, M. Sasaki, H. Yasuda. Dye Adsorption on Mesoporous Activated Carbon Fiber obtained from Pitch Containing Yttrium Complex. Carbon. 37, 983 (1999).
- [7] K.J. Choi, S.G. Kim, S.H. Kim. Removal of Antibiotics by Coagulation and Granular Activated Carbon Filtration. Journal of Hazardous Materials. 151, 38 (2008).
- [8] K.J. Choi, S.G. Kim, S.H. Kim. Removal of Tetracycline and Sulfonamide Classes of Antibiotic Compound by Powdered Activated Carbon. Environmental Technology. 29, 333 (2008).
- [9] Z. Yu, S. Peldszus, P.M. Huck. Adsorption Characteristics of Selected Pharmaceuticals and an Endocrine Disrupting Compound-Naproxen, Carbamazepine and Nonylphenol-on Activated Carbon. Water Research. 42, 2873 (2008).
- [10] D. Simazaki, J. Fujiwara, S. Manabe, M. Matsuda, M. Asami, S. Kunikane. Removal of Selected Pharmaceuticals by Chlorination, Coagulation- Sedimentation and Powdered Activated Carbon Treatment. Water Science and Technology. 58, 1129 (2008).
- [11] S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon. Role of Membranes and Activated Carbon in the Removal of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals. Desalination. 202, 156 (2007).
- [12] M. Fuerhacker, A. Dürauer, A. Jungbauer. Adsorption Isotherms of 17β -Estradiol on Granular Activated Carbon (GAC). Chemosphere. 44, 1573 (2001).
- [13] M. Dutta, N.N. Dutta, K.G. Bhattacharya. Aqueous Phase Adsorption of Certain Beta-Lactam Antibiotics Onto Polymeric Resins and Activated Carbon. Separation and Purification Technology. 16, 213 (1999).
- [14] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer. Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. Journal of Environmental Engineering. 128, 253 (2002).
- [15] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla. Ozonation of Naphthalenetrisulphonic Acid in the Presence of Activated Carbons Prepared from Petroleum Coke. Applied Catalysis B: Environmental. 67, 113 (2006).
- [16] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society. 60, 309 (1938).

- [17] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London. (1982).
- [18] I. Langmuir. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. The Journal of the American Chemical Society. 40, 1361 (1918).
- [19] J.W. Sutherland. The Usefulness of Measurements of the Physical Adsorption of Gases in Characterizing Carbons. Porous Carbon Solids. 1 (1967).
- [20] M.M. Dubinin. Contemporary State of the Theory of Volume Filling of Micropores of Adsorbents in the Adsorption of Gases and Vapors on Carbon Adsorbents. Russ J Phys Chem. 39, 1305-1317 (1965).
- [21] M. Polanyi. The Potential Theory of Adsorption. Science. 141, 1010 (1963).
- [22] M.M. Dubinin, E.G. Zhukovskaya. 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. 8, 1636 (1959).
- [23] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano. Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption. Langmuir. 12, 2820 (1996).
- [24] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M.A. De La Casa-Lillo, A. Linares-Solano. CO₂ as an Adsorptive to Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons. Langmuir. 14, 4589 (1998).
- [25] F. Stoeckli. Porosity in Carbons – Characterization and Applications, J. Patrick Editor, Arnold, London (1995).
- [26] M.M. Dubinin. Generalization of the Theory of Volume Filling of Micropores to Nonhomogeneous Microporous Structures. Carbon. 23, 373 (1985).
- [27] E.W. Washburn. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. Proc. Nat. Acad. Sci. 7, 115 (1921).
- [28] G. Newcombe, R. Hayes, M. Drikas. Granular Activated Carbon: Importance of Surface Properties in the Adsorption of Naturally Occurring Organics. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 78, 65 (1993).
- [29] M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, C. Moreno-Castilla. Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and their Effect on the Removal of Cr(III) Ions. Langmuir. 14, 1880 (1998).
- [30] H.P. Boehm. Chemical Identification of Surface Groups. In: Advances in Catalysis, D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), Academic Press, New York, 179-274 (1966).
- [31] S. Lagergren. About the Theory of so-Called Adsorption of Soluble Substances. Handlingar. 24, 1 (1898).
- [32] Y.S. Ho, G. McKay. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. Process Biochemistry. 34, 451 (1999).
- [33] H. Komiyama, J.M. Smith. Surface Diffusion in Liquid-Filled Pores. AIChE Journal. 20, 1110 (1974).
- [34] H. Komiyama, J.M. Smith. Intraparticle Mass Transport in Liquid-Filled Pores. AIChE Journal. 20, 728 (1974).
- [35] M. Suzuki, K. Kawazoe. Batch Measurement of Adsorption Rate in an Agitated Tank - Pore Diffusion Kinetics with Irreversible Isotherm. J. Chem. Engng. Japan. 7, 346 (1974).

- [36] B. Al-Duri. Adsorption Modeling and Mass Transfer. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. 133 (1996).
- [37] R. Leyva-Ramos, P.E. Diaz-Flores, J. Leyva-Ramos, R.A. Femat-Flores. Kinetic Modeling of Pentachlorophenol Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbon Fibers. Carbon. 45, 2280 (2007).
- [38] R. Leyva-Ramos, C.J. Geankoplis. Model Simulation and Analysis of Surface Diffusion of Liquids in Porous Solids. Chemical Engineering Science. 40, 799 (1985).
- [39] X. Yang, B. Al-Duri. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. Journal of Colloid and Interface Science. 287, 25 (2005).
- [40] R. Leyva-Ramos, J.R. Rangel-Mendez, L.A. Bernal-Jacome, M.S. Berber Mendoza. Intraparticle Diffusion of Cadmium and Zinc Ions during Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbon. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 80, 924 (2005).
- [41] R. Leyva-Ramos, C.J. Geankoplis. Diffusion in Liquid-Filled Pores of Activated Carbon. I. Pore Volume Diffusion. Canadian Journal of Chemical Engineering. 72, 262 (1994).
- [42] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling. The Properties of Gases and Liquids (1987).
- [43] J. Garrido, A. Linares-Solano, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa. Use of N₂ Vs. CO₂ in the Characterization of Activated Carbons. Langmuir. 3, 76 (1987).
- [44] F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano. Microporous Structure of Activated Carbons as Revealed by Adsorption Methods. Chemistry and Physics of Carbon. 21, 1 (1989).
- [45] M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín. On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites on Carbons by various Techniques. Carbon. 37, 1215 (1999).
- [46] M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín. Specific and Non-Specific Interactions of Water Molecules with Carbon Surfaces from Immersion Calorimetry. Carbon. 38, 825 (2000).
- [47] S.S. Barton, B.H. Harrison. Surface Studies on Carbon: Immersional Energetics of Spheron 6 in Water. Carbon. 13, 47 (1975).
- [48] R.H. Bradley, I. Sutherland, E. Sheng. Relationship between Carbon Black Surface Chemistry and Energy. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 91, 3201 (1995).
- [49] S.S. Barton, M.J.B. Evans, J.A.F. MacDonald. Adsorption of Water Vapor on Nonporous Carbon. Langmuir. 10, 4250 (1994).

ANEXO

CAPÍTULO II. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE LOS NITROIMIDAZOLES SOBRE CARBÓN ACTIVADO

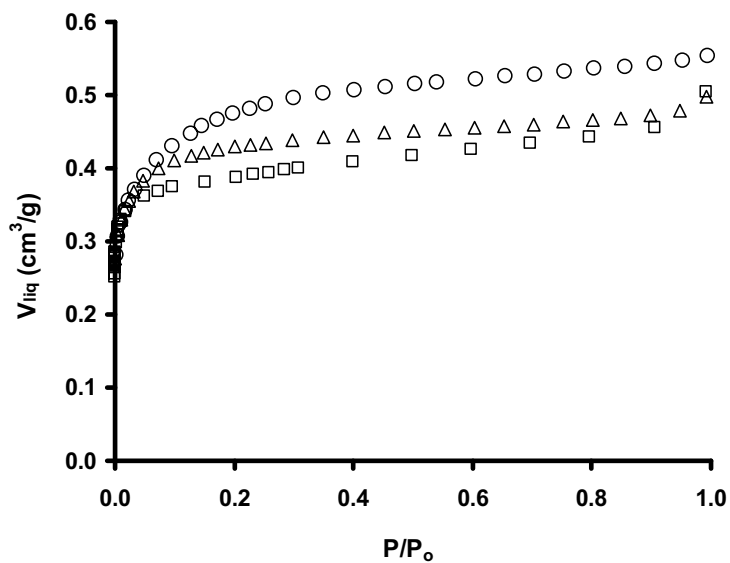


Figura All.1. Isotermas de adsorción de N_2 en los tres carbones activados. $P_0= 727$ mmHg, $T= 77$ K, [Carbón activado]= 0.1g. (\circ), S; (Δ), M; (\square), C.

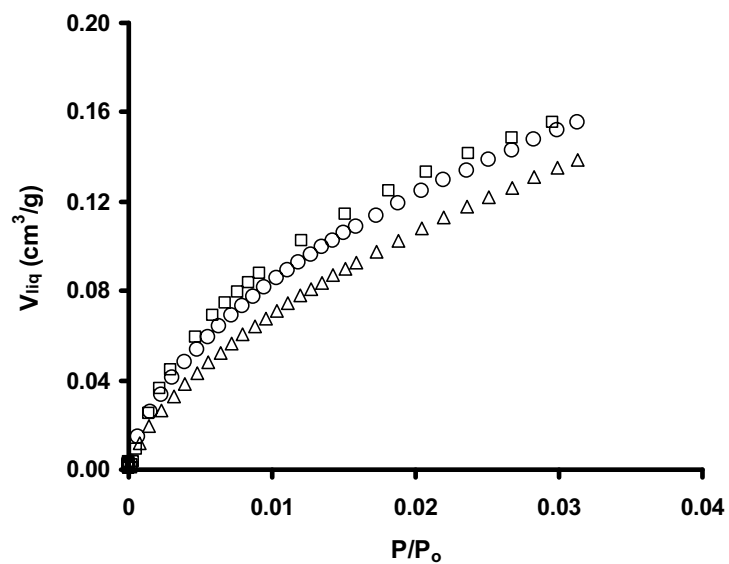


Figura All.2. Isotermas de adsorción de CO_2 en los tres carbones activados. $P_0= 727$ mmHg, $T= 273$ K, [Carbón activado]= 0.1g. (\circ), S; (Δ), M; (\square), C.

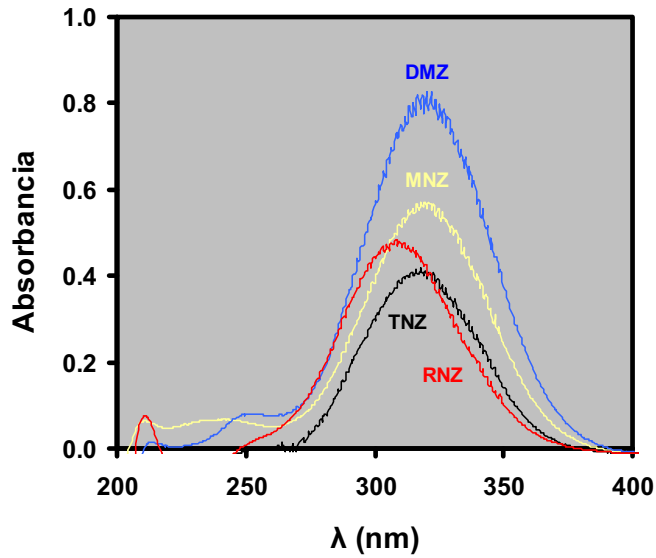


Figura AII.3. Espectros de absorción de los nitroimidazoles. $[\text{nitroimidazol}]_0 = 10 \text{ mg/L}$.

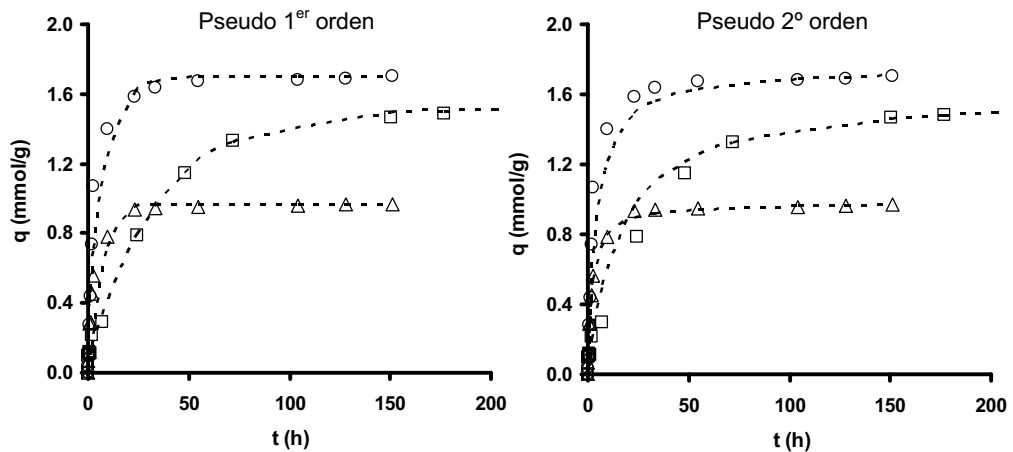


Figura AII.4. Cinéticas de adsorción de MNZ sobre los tres carbones activados. $\text{pH} = 7$, $[\text{MNZ}]_0 = 150 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$ $[\text{Carbón activado}] = 0.2 \text{ g/L}$. (---), predicción de los modelos cinéticos de pseudo 1^{er} y pseudo 2^o orden; datos experimentales: (○), S; (Δ), M; (□), C.

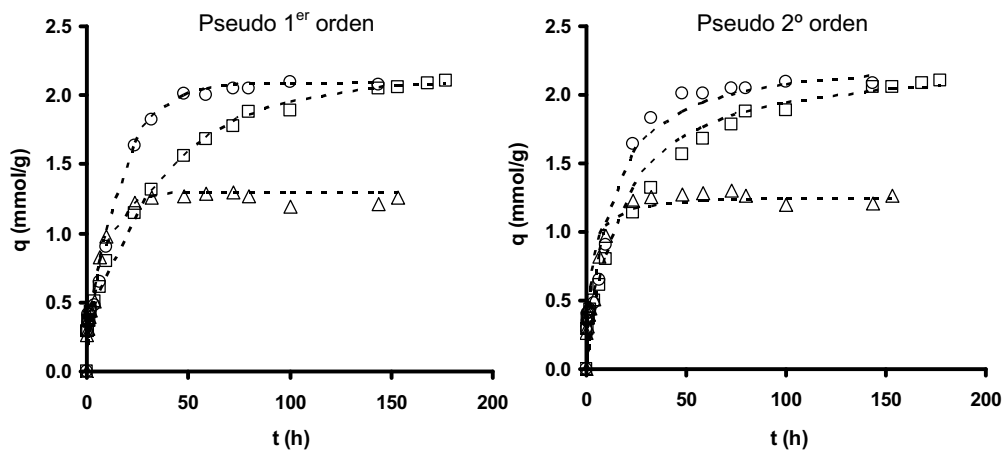


Figura AII.5. Cinéticas de adsorción de DMZ sobre los tres carbones activados. pH= 7, $[DMZ]_0 = 150$ mg/L, $T = 298$ K $[Carbón\ activado] = 0.2$ g/L. (---), predicción de los modelos cinéticos de pseudo 1^{er} y pseudo 2^o orden; datos experimentales: (○), S; (△), M; (□), C.

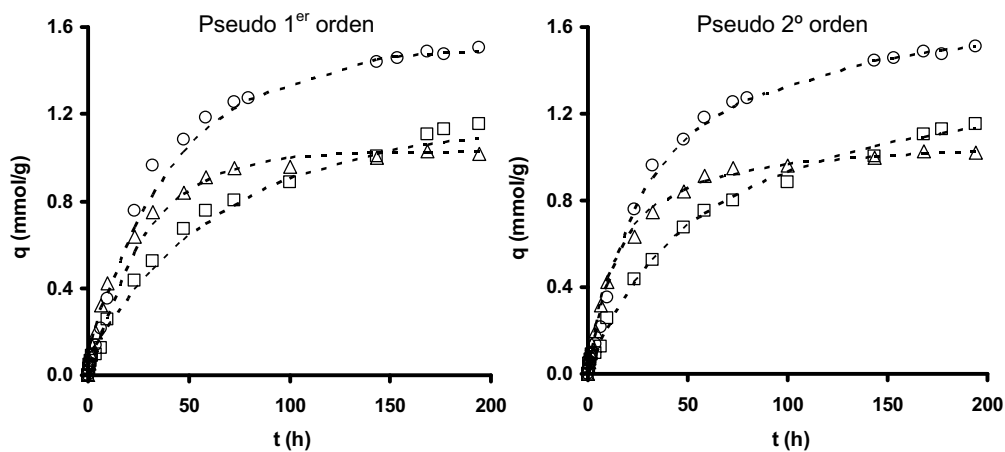


Figura AII.6. Cinéticas de adsorción de TNZ sobre los tres carbones activados. pH 7, $[TNZ]_0 = 150$ mg/L, $T = 298$ K $[Carbón\ activado] = 0.2$ g/L. (---), predicción de los modelos cinéticos de pseudo 1^{er} y pseudo 2^o orden; datos experimentales: (○), S; (△), M; (□), C.

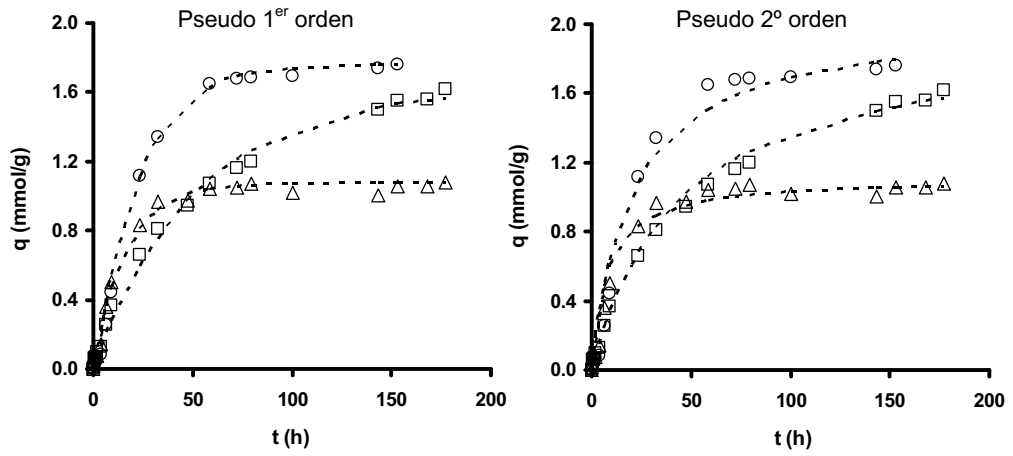


Figura AII.7. Cinéticas de adsorción de RNZ sobre los tres carbones activados. pH= 7, $[RNZ]_0= 150$ mg/L, $T= 298$ K $[Carbón\ activado]= 0.2$ g/L. (—), predicción de los modelos cinéticos de pseudo 1^{er} y pseudo 2^o orden; datos experimentales: (○), S; (△), M; (□), C.

CAPÍTULO III

ADSORCIÓN-BIOADSORCIÓN DE NITROIMIDAZOLES SOBRE CARBONES ACTIVADOS

1. INTRODUCCIÓN

Como se comentó en la Introducción de esta Memoria, el carbón activado se ha empleado comúnmente en la adsorción de microcontaminantes orgánicos en disolución [1-3]. Una de las principales interacciones adsorbato-adsorbente en estos sistemas son las interacciones hidrofóbicas, por lo tanto, el empleo de carbón activado es especialmente adecuado para la adsorción de fármacos, puesto que muchos de ellos son compuestos orgánicos de baja polaridad. Por otro lado, los mecanismos de adsorción basados en las interacciones dispersivas pueden ser relevantes cuando se trata de compuestos farmacéuticos aromáticos, ya que permiten el establecimiento de interacciones π - π entre los electrones del anillo aromático del adsorbato y los electrones deslocalizados de los planos grafénicos de la superficie del carbón activado [4].

La principal ventaja del uso del carbón activado en la eliminación de fármacos es que no presenta el inconveniente de la generación de productos que puedan resultar tóxicos o farmacológicamente activos. Los datos disponibles en la bibliografía científica sobre la capacidad de adsorción de los carbones activados para la eliminación de fármacos de las aguas son, aunque escasos, muy favorables [5-10]. Sin embargo, la capacidad de adsorción esta determinada por el tiempo de contacto, competencia de la materia orgánica natural, la solubilidad del fármaco, hidrofobicidad y el tipo de carbón activado utilizado [6,10,11].

Con relación al mecanismo por el cual transcurre el proceso de adsorción de estos contaminantes, se observa en la bibliografía que, aún en la actualidad, existe una gran controversia. Al existir cierta incertidumbre acerca de la aportación de las distintas interacciones involucradas en el proceso de adsorción, no es posible determinar un mecanismo general, siendo necesario un estudio minucioso para cada sistema.

De acuerdo con lo expuesto, el objetivo de este Capítulo es estudiar el comportamiento de carbones activados de diferente naturaleza química y textural en los procesos de adsorción de los nitroimidazoles, tanto en régimen estático como en dinámico, de las aguas ultrapuras, superficiales, subterráneas y residuales urbanas. En este estudio se evalúa, 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. Algunos de los resultados obtenidos en este Capítulo serán de gran importancia para estudiar el comportamiento de los carbones activados como iniciadores/promotores del proceso de ozonización de los nitroimidazoles que se estudiará en el Capítulo 4.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Isotermas de adsorción

En el apartado 2.1. del Capítulo anterior 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 obtenidos de la caracterización de los carbones se muestran en las Tablas II.2-6.

Las características y propiedades de los nitroimidazoles, así como la estructura química de los mismos, se presentan en la Tabla II.1 y Figura II.1, respectivamente.

Se han obtenido las isotermas de adsorción de los cuatro nitroimidazoles en los tres carbones activados (S, M y C). Para ello, se pusieron en contacto 100 mL de disolución acuosa de nitroimidazol de concentraciones crecientes (50-600 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 nitroimidazol; a partir de ésta, se obtuvo la cantidad adsorbida en función de la concentración de equilibrio. El valor del pH al que se han obtenido las isotermas de adsorción estuvo comprendido entre 6 y 7.

2.2. 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 interacciones adsorbato-adsorbente implicadas en el proceso de adsorción. En este modelo, la atracción entre

el adsorbato y la superficie del material adsorbente se basa, principalmente, en fuerzas físicas (electrostáticas o de Van der Waals) y en su aplicación se asume que: i) la adsorción ocurre 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:

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

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 $C_{\text{eq}}/X_{\text{eq}}$ 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 los nitroimidazoles, también se ha utilizado la ecuación de Freundlich, la cual, mediante una ecuación matemática de tipo exponencial (Ecuación III.2), relaciona la cantidad de soluto adsorbido X_{eq} y la concentración de equilibrio C_{eq} :

$$X_{\text{eq}} = K_f C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (\text{III.2})$$

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:

$$\log X_{\text{eq}} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} \quad (\text{III.3})$$

representando $\log X_{\text{eq}}$ frente a $\log C_{\text{eq}}$, 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.

2.3. Influencia de la naturaleza química de la disolución

El estudio de la influencia del pH del medio en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles se ha llevado a cabo adicionando 0.1 g de carbón activado a matraces erlenmeyer de 100 mL de disolución de nitroimidazol, de concentración 600 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 del nitroimidazol correspondiente. Una vez alcanzado el equilibrio, se determinó la concentración de nitroimidazol en la disolución y la cantidad adsorbida.

El análisis del efecto de la presencia de electrolitos en el proceso de adsorción se ha realizado poniendo en contacto 100 mL de una disolución del nitroimidazol correspondiente (600 mg/L) y NaCl (concentraciones comprendidas entre 0.0001 y 0.1 M) con 0.1 g de carbón activado. La cantidad de nitroimidazol 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.4 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las aguas. La concentración de carbono orgánico total (TOC) presente en la disolución 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 [14]. Las aguas, una vez caracterizadas y filtradas, se han mantenido refrigeradas hasta su utilización.

2.4. Bioadsorción de nitroimidazoles

Con el fin de determinar la eficiencia de la acción combinada del carbón activado y los microorganismos (bacterias) en el proceso de eliminación de los nitroimidazoles, se han obtenido las isotermas de adsorción de los mismos 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 isotermas de bioadsorción; estas isotermas se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para la obtención de las isotermas de adsorción (Apartado 2.1).

En las experiencias de bioadsorción de nitroimidazoles, 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) del carbón S antes y después de llevar a cabo la bioadsorción de los nitroimidazoles. El equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de alta resolución LEO (Carl Zeiss), mod. GEMINI-1530, del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

2.5. Adsorción de nitroimidazoles en régimen dinámico

Se ha estudiado, también, la adsorción de los nitroimidazoles en régimen dinámico usando columnas de carbón activado. Para ello, se ha pasado una disolución de nitroimidazol (100 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. Al igual que en la determinación de las isotermas, las disoluciones han sido preparadas en ausencia de cualquier compuesto controlador del pH. A diferentes periodos de tiempo, se tomaron muestras de la disolución a la salida de la columna y se determinó la concentración de nitroimidazol; 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 [15].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Procesos de adsorción de los nitroimidazoles

Con el fin de investigar el mecanismo implicado en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles y determinar la capacidad de adsorción de los diferentes carbones, se han obtenido las correspondientes isothermas de adsorción. En las Figuras III.1-3 se presentan las isothermas de adsorción normalizadas de los cuatro nitroimidazoles en los carbones activados. Con objeto de comparar las isothermas de adsorción de los cuatro nitroimidazoles, en las citadas figuras se han representado los milimoles de nitroimidazol adsorbidos por gramo de carbón (X_{eq}) frente a la relación entre las concentraciones de equilibrio y la solubilidad de cada nitroimidazol en agua a 298 K (C_{eq}/S).

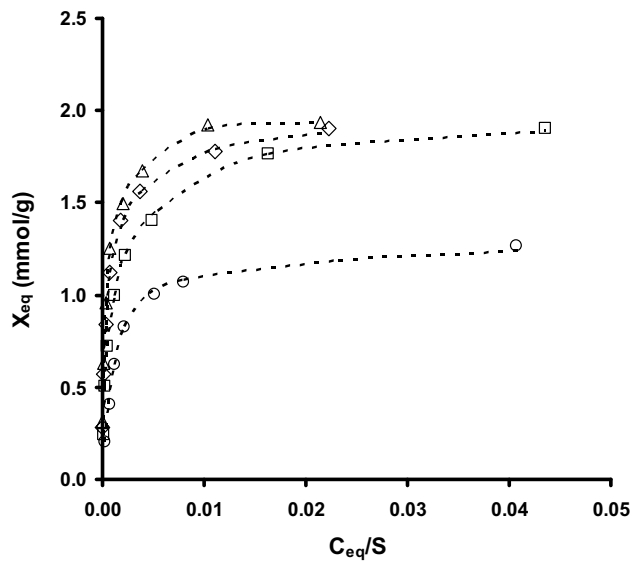


Figura III.1. Isothermas de adsorción normalizadas para la solubilidad de cada nitroimidazol sobre el carbón S. Modelo de Langmuir. pH 7, T= 298 K. [S]= 1 g/L. (\diamond), MNZ; (Δ), DMZ; (\circ), TNZ; (\square), RNZ.

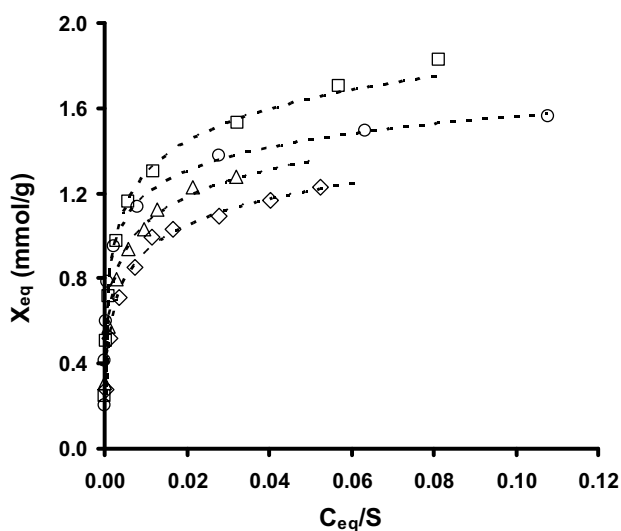


Figura III.2. Isotermas de adsorción normalizadas para la solubilidad de cada nitroimidazol sobre el carbón M. Modelo de Langmuir. pH 7, T= 298 K. [M]= 1 g/L. (◇), MNZ; (△), DMZ; (○), TNZ; (□), RNZ.

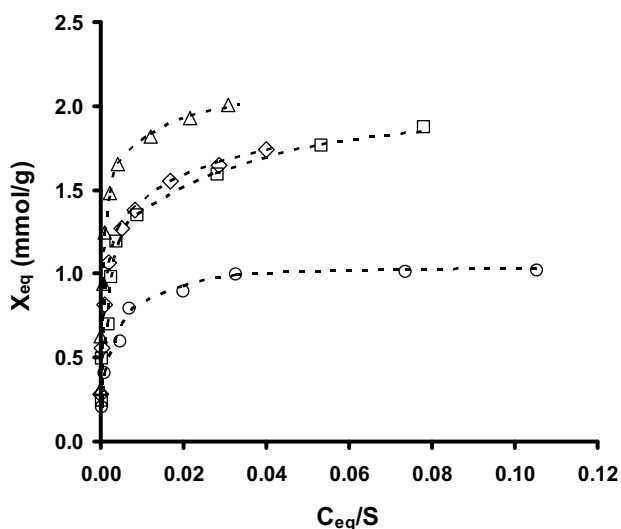


Figura III.3. Isotermas de adsorción normalizadas para la solubilidad de cada nitroimidazol sobre el carbón C. Modelo de Langmuir. pH 7, T= 298 K. [C]= 1 g/L. (◇), MNZ; (△), DMZ; (○), TNZ; (□), RNZ.

Los datos obtenidos al aplicar las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a las isotermas de adsorción se exponen en las Tablas III.1 y III.2, respectivamente. Al aplicar la ecuación de Langmuir, en todos los sistemas se han obtenido coeficientes de correlación superiores a 0.99; sin embargo, en el caso de la ecuación de Freundlich,

los coeficientes de correlación están comprendidos entre 0.842 para el sistema TNZ-carbón S y 0.987 para el DMZ-carbón M (Tabla III.2). Así, aunque ambos modelos podrían ser utilizados para explicar nuestros resultados, el que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo de Langmuir.

Tabla III.1a. Valores de la capacidad de adsorción de los carbones activados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción.

Nitroimidazol	X_m (mmol·g ⁻¹)			$X'_m \cdot 10^3$ (mmol·m ⁻²)		
	S	M	C	S	M	C
MNZ	1.92	1.25	1.68	1.56	0.96	1.98
DMZ	1.99	1.32	2.04	1.62	1.01	2.40
TNZ	1.37	1.56	1.04	1.12	1.20	1.23
RNZ	1.97	1.82	1.89	1.61	1.40	2.23

Tabla III.1b. Valores de la constante B y de la afinidad relativa de los nitroimidazoles sobre los carbones activados obtenidos a partir de la ecuación de Langmuir.

Nitroimidazol	B (L·mmol ⁻¹)			BX _m (L·g ⁻¹)		
	S	M	C	S	M	C
MNZ	52.11	9.44	23.50	100.00	11.82	39.37
DMZ	43.84	9.38	23.29	87.24	12.39	47.62
TNZ	75.79	94.24	56.45	104.17	147.06	58.82
RNZ	52.85	25.49	24.57	104.11	46.51	46.51

Tabla III.2. Parámetros obtenidos a partir de la ecuación de Freundlich para la adsorción de nitroimidazoles sobre los carbones activados.

Nitroimidazol	S			M			C		
	1/n	K _f (L·g ⁻¹)	r ²	1/n	K _f (L·g ⁻¹)	r ²	1/n	K _f (L·g ⁻¹)	r ²
MNZ	0.247	403.27	0.925	0.268	171.67	0.968	0.282	248.42	0.932
DMZ	0.235	408.97	0.901	0.261	191.20	0.987	0.260	345.46	0.893
TNZ	0.295	268.47	0.842	0.214	439.44	0.915	0.280	200.26	0.885
RNZ	0.223	479.40	0.935	0.262	317.03	0.967	0.240	361.80	0.928

Los resultados presentados en la Tabla III.1a indican que, independientemente del carbón y del nitroimidazol considerado, la capacidad de adsorción de los carbones es considerablemente elevada; así, los valores de X_m están comprendidos entre 1.04 y 2.04 mmol/g para los sistemas TNZ-carbón C y DMZ-carbón C, respectivamente. Además, es interesante destacar que los valores de la afinidad relativa (Tabla III.1b), BX_m , son relativamente elevados, lo que indica la alta afinidad química de los nitroimidazoles por los carbones. Así mismo, en la Tabla III.2, se observa que los correspondientes valores del coeficiente exponencial de Freundlich, $1/n$, son bajos, estando comprendidos entre 0.214 y 0.295, lo que indica fuertes interacciones adsorbente-adsorbato [13]. Además, como se puede observar en la Figura III.4, resulta interesante destacar que el valor de la constante B de la ecuación de Langmuir, la cual esta relacionada con la energía de adsorción, aumenta en el orden DMZ < MNZ < RNZ < TNZ, lo cual podría estar relacionado con la solubilidad de estos nitroimidazoles en agua, aumentando la energía de adsorción de los mismos a medida que disminuye su solubilidad (Tabla II.1). Como se discutirá posteriormente, las interacciones predominantes en estos procesos de adsorción son las de tipo dispersivo de Van der Waals, las cuales, como es sabido, son más fuertes a medida que las especies implicadas son de mayor tamaño; esto justifica el hecho de que el parámetro B de Langmuir en estos sistemas aumente con el volumen molecular del nitroimidazol (Fig. III.5).

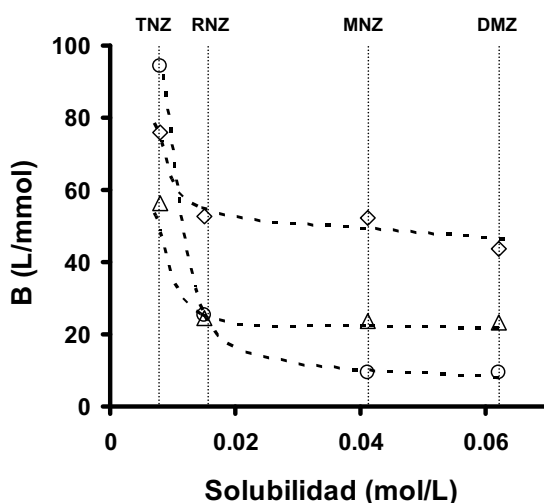


Figura III.4. Relación de la constante de Langmuir (B) con la solubilidad de los nitroimidazoles en agua para los carbones activados (\diamond), S; (\circ), M; (\triangle), C.

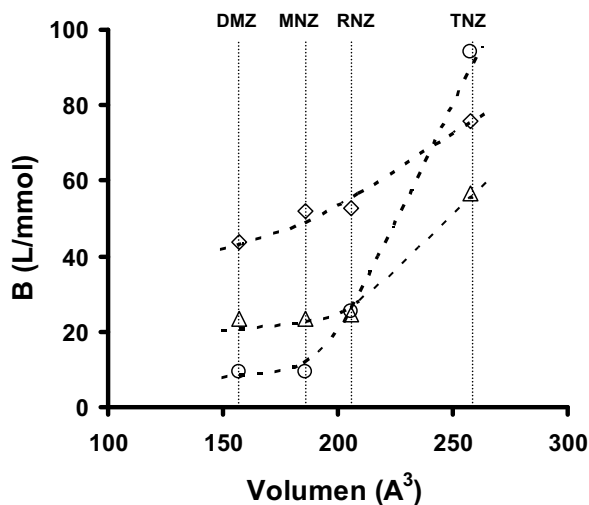


Figura III.5. Relación de la constante de Langmuir (B) con el volumen de los nitroimidazoles para los carbones activados (◇), S; (○), M; (△), C.

Con objeto de comparar la capacidad de los carbones para adsorber los diferentes nitroimidazoles se ha expresado esta capacidad en milimoles de nitroimidazol adsorbido por unidad de área superficial del carbón (X'_m). Cuando se comparan estos valores, incluidos en la Tabla III.1a, se observa que, excepto en el caso del TNZ, la capacidad de adsorción de los carbones aumenta en el orden $M < S < C$. Este orden podría estar relacionado con el contenido en oxígeno de los carbones, el cual aumenta en el mismo sentido (Fig. III.6). Así, en el caso de los carbones C y S, este oxígeno se encuentra mayoritariamente formando grupos fenólicos (Tabla II.4), los cuales son activantes electrónicos de los anillos aromáticos de los planos grafénicos del carbón. Por lo tanto, este hecho favorecerá la adsorción de compuestos aromáticos como los nitroimidazoles (Fig. III.7), los cuales se adsorben mediante interacciones dispersivas de los electrones π de sus anillos aromáticos con los electrones π de los planos grafénicos del carbón [4]. Además, la presencia de oxígeno en el carbón favorece, también, el establecimiento de enlaces por puentes de hidrógeno entre los nitroimidazoles y la superficie del carbón.

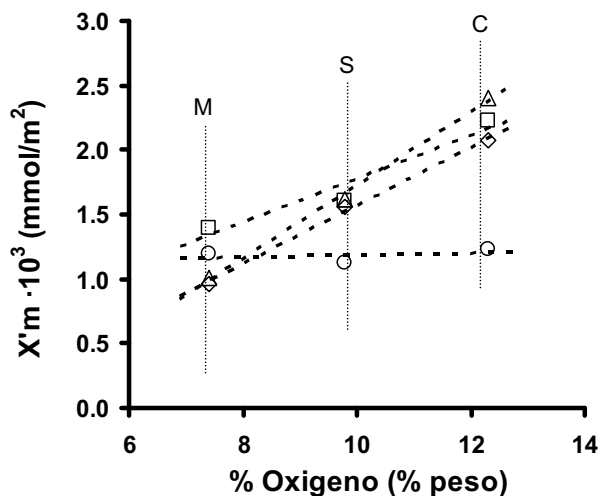


Figura III.6. Relación de la capacidad de adsorción (X'_m) frente al contenido en oxígeno de los carbones activados (\diamond), MNZ; (Δ), DMZ; (\circ), TNZ; (\square), RNZ.

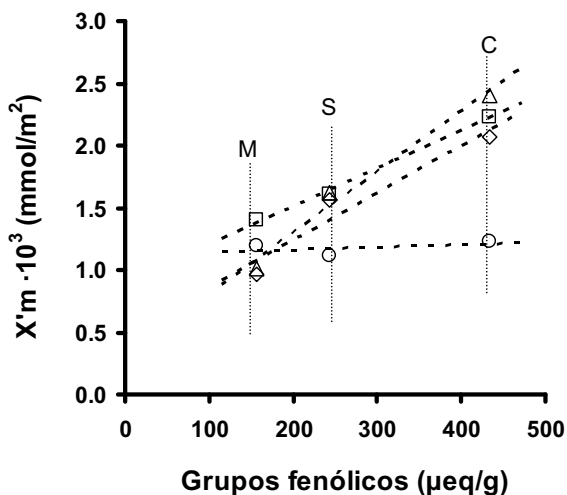


Figura III.7. Relación de la capacidad de adsorción (X'_m) frente al contenido en grupos fenólicos de los carbones activados (\diamond), MNZ; (Δ), DMZ; (\circ), TNZ; (\square), RNZ.

Cuando se compara la capacidad de adsorción de los carbones para cada uno de los nitroimidazoles (X'_m) se observa que, excepto para el carbón M, X'_m disminuye en el orden DMZ > RNZ > MNZ > TNZ. Estos resultados están relacionados, en cierta medida, con el tamaño de las moléculas de nitroimidazol (Tabla II.1) y, por lo tanto,

con la accesibilidad de las mismas al interior de la porosidad del carbón. Así, el de mayor tamaño, TNZ, es el que menos se adsorbe, y el de menor tamaño, DMZ, es el que presenta una mayor accesibilidad a la superficie del carbón y, en consecuencia, una mayor adsorción. De hecho, el elevado tamaño de la molécula de TNZ justifica su comportamiento anómalo (Figuras III.4, 6 y 7). Independientemente de la accesibilidad de los nitroimidazoles a la superficie del carbón, otro parámetro que favorece la adsorción de los mismos es la densidad electrónica de su anillo aromático, puesto que ésta potencia las interacciones dispersivas π - π adsorbato-adsorbente, anteriormente mencionados. Por lo tanto, considerando la composición química de estos nitroimidazoles y el poder activante/desactivante electrónico de los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos, la densidad electrónica de los anillos aromáticos disminuye en el orden $DMZ > RNZ \approx MNZ > TNZ$, el cual coincide con el encontrado para la capacidad de adsorción de estos nitroimidazoles. Todos estos resultados ponen de manifiesto que el proceso de adsorción viene gobernado, principalmente, por las interacciones dispersivas anteriormente mencionadas.

3.2. Influencia del pH del medio en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles

En la Figura III.8 se muestra la influencia del pH de la disolución en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles sobre el carbón activado M. Se puede observar que el pH de la disolución no afecta significativamente al proceso de adsorción en el intervalo de pH comprendido entre 4 y 11; sin embargo, a pH 2 se produce una leve disminución en la adsorción de los cuatro nitroimidazoles. Esto es debido a la protonación de los nitroimidazoles a valores de pH próximos a 2, de acuerdo con el diagrama de distribución de especies presentado en la Figura II.2 y sus valores de pK_{a1} mostrados en la Tabla II.1. Este hecho provoca el establecimiento de interacciones electrostáticas repulsivas entre la superficie del carbón, cargada positivamente a pH 2 ($pH_{disolución} < pH_{PZC}$), y los nitroimidazoles, cargados positivamente para valores de pH cercanos a 2.

Los resultados presentados en la Figura III.8 confirman que las interacciones electrostáticas no desempeñan un papel importante en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles sobre la superficie del carbón activado, en el intervalo de pH comprendido entre 4-11, ya que, en estas condiciones, las moléculas de los nitroimidazoles se encuentran en su forma neutra, y la progresiva ionización de los

grupos oxigenados superficiales del carbón activado a medida que aumenta el pH de la disolución, y, por lo tanto, el incremento en la densidad de carga negativa superficial, no produce una reducción en el proceso de adsorción de los contaminantes. Estos datos corroboran, como se expuso en el apartado anterior, que las interacciones no electrostáticas son las principales responsables del proceso de adsorción de estos compuestos sobre el carbón activado.

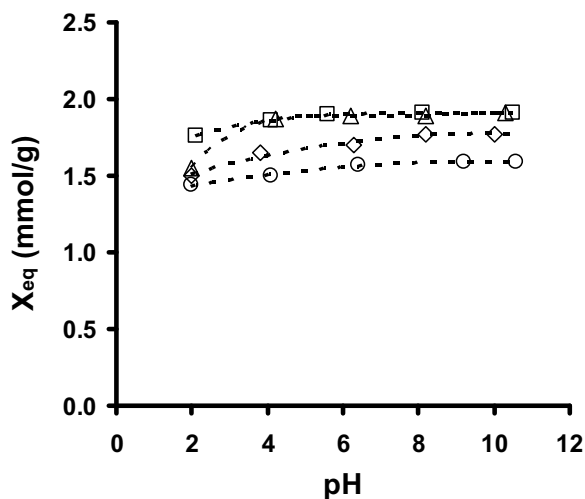


Figura III.8. Cantidad de nitroimidazol adsorbida sobre el carbón M en función del pH del medio. T= 298 K. [M]= 1 g/L. [nitroimidazol]₀= 600 mg/L. (◇), MNZ; (△), DMZ; (○), TNZ; (□), RNZ.

3.3. Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles

Con el fin de profundizar en el análisis de las interacciones implicadas en el proceso de adsorción de los nitroimidazoles, se ha realizado un estudio de la influencia de la fuerza iónica de la disolución en dicho proceso. Así, de acuerdo con los resultados recogidos por Radovic et al. [1], la presencia de electrolitos en disolución puede modificar la fortaleza de las interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente debido a un efecto de apantallamiento.

En la Figura III.9 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la adsorción de los nitroimidazoles sobre el carbón M en presencia de concentraciones crecientes de NaCl. Se puede observar que, independientemente del compuesto considerado, la

presencia de fuerza iónica en la disolución no produce un cambio en la capacidad de adsorción del carbón. Estos resultados ponen de manifiesto, una vez más, que las interacciones que gobiernan estos procesos de adsorción no son de naturaleza electrostática; por lo tanto, el proceso de adsorción no se ve afectado por la presencia de electrolitos.

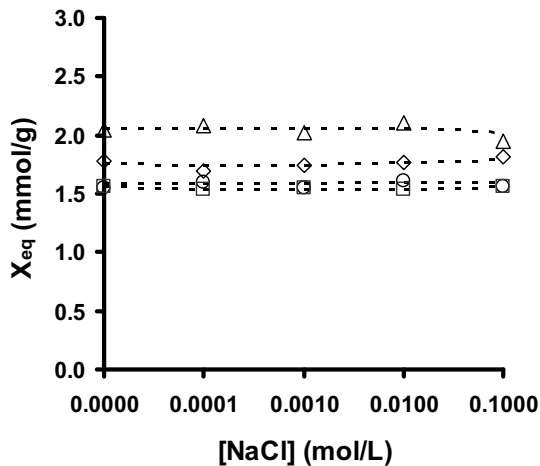


Figura III.9. Cantidad de nitroimidazol adsorbida sobre el carbón M en función de la fuerza iónica. pH 7, T 298 K. [M]= 1 g/L. [nitroimidazol]₀= 600 mg/L. (◇), MNZ; (△), DMZ; (○), TNZ; (□), RNZ.

3.4. Influencia de la presencia de microorganismos en el proceso de adsorción de nitroimidazoles (bioadsorción)

La presencia de microorganismos en las aguas naturales y residuales es una de las principales variables que pueden condicionar 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 en la superficie del carbón activado (carbón activo biológico) [16]. El establecimiento de estos microorganismos en el carbón puede tener algunos efectos beneficiosos como son:

- 1) La vida de los lechos de carbón se prolonga, puesto que los microorganismos pueden convertir la materia orgánica biodegradable en biomasa, dióxido de carbono y productos residuales que evitan la saturación del carbón [17].

2) La biopelícula que se forma en el carbón cuando se adsorben los microorganismos produce cambios en la textura porosa del carbón y en su carga superficial que, en algunos casos, puede afectar a la adsorción de diferentes contaminantes sobre el carbón [18]. Puesto que las dimensiones medias de las bacterias están en el rango de 0.3-30 μm [19,20], su adsorción en el carbón activado afectará directamente a los macroporos más grandes, pero producirá cambios indirectos a través del bloqueo de la entrada de poros más pequeños.

En la Figura III.10 se muestran las isothermas de adsorción/bioadsorción del DMZ y RNZ sobre el carbón S en presencia y ausencia de microorganismos. Los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a estas isothermas se presentan en la Tabla III.3. En ella, se puede observar que la presencia de microorganismos durante el proceso de adsorción de estos nitroimidazoles incrementa la capacidad de adsorción del carbón S en un 22 %, mientras que, sin embargo, los valores de la afinidad relativa adsorbato-adsorbente (BX_m) se ven reducidos, aproximadamente, en un 60 %. Estos resultados parecen indicar que la presencia de bacterias produce un cambio en las principales interacciones responsables del proceso de adsorción, y, por lo tanto, un posible cambio en el mecanismo de adsorción. Previo a la obtención de las isothermas de bioadsorción, se estudiaron las cinéticas de biodegradación de estos nitroimidazoles por las bacterias objeto de estudio, observándose que, en las condiciones experimentales usadas, la biodegradación de estos compuestos fue nula.

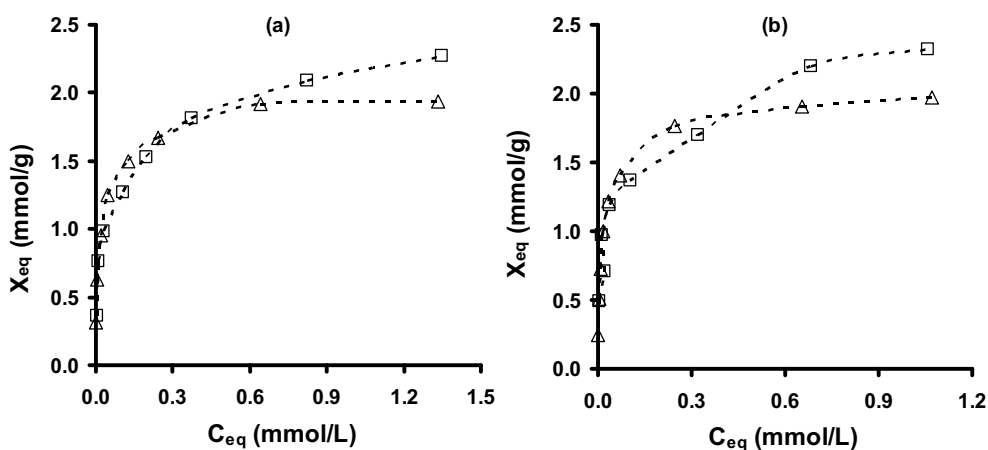


Figura III.10. Isothermas de adsorción del DMZ (a) y RNZ (b) en presencia (□) y ausencia (△) de microorganismos sobre el carbón S. pH 7, T 298 K. $[S]=1$ g/L.

Tabla III.3. Resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de DMZ y RNZ sobre el carbón S en presencia y ausencia de microorganismos.

Carbón activado	DMZ				RNZ			
	Con bacterias		Sin bacterias		Con bacterias		Sin bacterias	
	X_m (mmol/g)	BX_m (L/g)	X_m (mmol/g)	BX_m (L/g)	X_m (mmol/g)	BX_m (L/g)	X_m (mmol/g)	BX_m (L/g)
S	2.44	31.06	1.99	87.24	2.42	44.25	1.97	104.11

Con objeto de comprobar si la adsorción de bacterias sobre el carbón activado tuvo lugar, se han realizado fotografías (Fig. III.11) mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del carbón S antes y después de llevar a cabo la bioadsorción de DMZ. Así, mediante estas imágenes, queda patente la colonización de la superficie del carbón por las bacterias durante el proceso de bioadsorción.

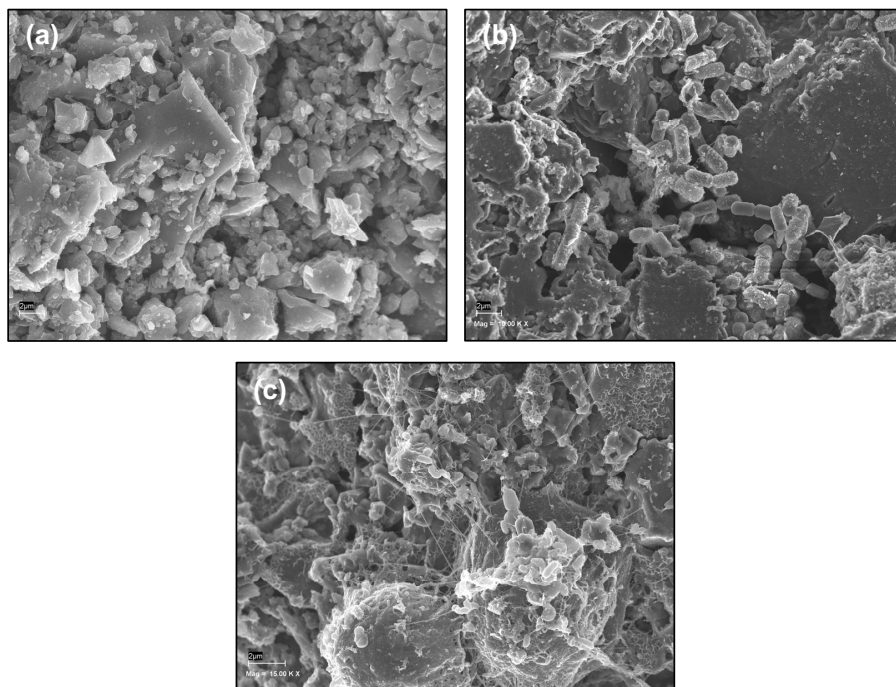


Figura III.11. Fotografías realizadas mediante SEM del carbón S antes y después de llevar a cabo la bioadsorción de DMZ. a) Carbón S, b) Carbón S + bacterias y c) Carbón S + bacterias + DMZ.

El efecto que produce la adsorción de bacterias sobre las propiedades químicas y texturales del carbón activado S ha sido estudiado en artículos previos [16,18], donde se comprobó que la adsorción de bacterias sobre este carbón produce i) una disminución en el valor del área superficial externa, debido al bloqueo de los poros y ii)

una reducción en el valor del pH_{PZC} del carbón activado, incrementando su densidad de carga negativa superficial. Además, debido a que las paredes externas de las bacterias están compuestas de fosfolípidos [21], la adsorción de las mismas sobre el carbón activado incrementa la hidrofobicidad de la superficie del carbón. Así, los resultados mostrados en la Figura III.10 y Tabla III.3, podrían ser debidos a este incremento en la hidrofobicidad de la superficie del carbón activado que, como es sabido, favorece considerablemente los procesos de adsorción en fase acuosa, al disminuir la competitividad entre las moléculas de agua y de adsorbato por la superficie del carbón biológico.

3.5. Adsorción de TNZ sobre carbón activado en régimen dinámico. Influencia de las características químicas del agua

Para estudiar la adsorción de los nitroimidazoles en régimen dinámico se han usado columnas de carbón activado (M) y aguas de distinta composición química. Para llevar a cabo estas experiencias, se ha elegido el Tinidazol como nitroimidazol modelo ya que, junto al MNZ, es representativo de los antibióticos del grupo de los nitroimidazoles que se administran a los seres humanos y, además, presenta la cinética de adsorción más lenta sobre el carbón activado M. Con objeto de aproximarnos lo más posible a una situación real, se han realizado estudios con aguas superficiales, subterráneas y residuales. En la Tabla III.4 se presentan las características químicas de las mismas, observándose que el agua residual se caracteriza por presentar una elevada concentración de materia orgánica, mientras 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.4. Características químicas de las aguas utilizadas.

Agua	pH	TOC ^{a)} (mg/L)	[HCO ₃ ⁻] (meq/L)	[Ca ²⁺] (mmol/L)	[Mg ²⁺] (mmol/L)	Cond. ^{b)} (μ S/cm)
Ultrapura	6.80	0.0	0.0	0.00	0.00	0.055
Superficial	8.30	14.9	6.4	1.55	1.11	688
Subterránea	7.45	29.7	8.8	2.53	2.18	1623
Residual	7.77	88.9	7.2	2.12	1.53	1578

a) Carbono orgánico total

b) Conductividad en μ Siemens·cm⁻¹ a 298K.

En la Figura III.12 se presentan las curvas de rotura para la adsorción de TNZ en columnas de carbón activado M y usando las aguas descritas en la Tabla III.4.

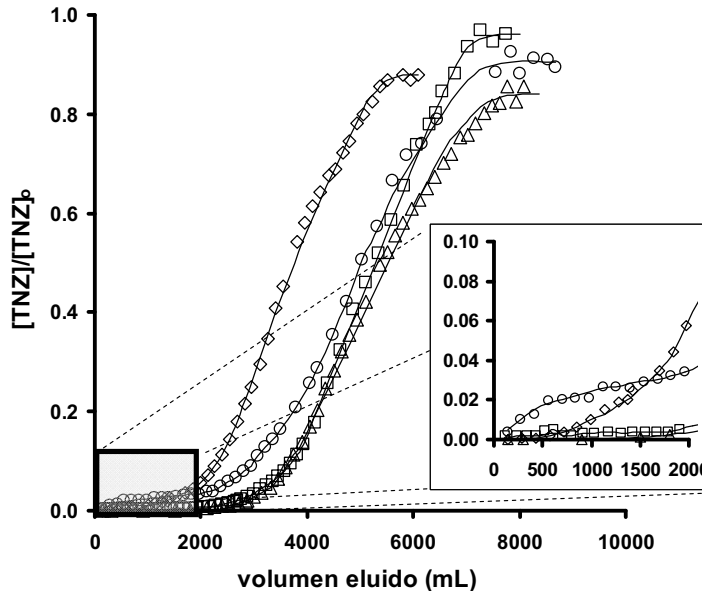


Figura III.12. Curvas de rotura del TNZ sobre el carbón M en función del tipo de aguas. $T = 298$ K. (◇), Agua ultrapura; (□), superficial; (△), subterránea; (○), residual. $[\text{nitroimidazol}]_0 = 100$ mg/L.

A partir de estas curvas de rotura, se han determinado los valores de las diferentes características de las columnas [15] que se exponen en la Tabla III.5. En ella se observa que, independientemente del tipo de agua considerada, la cantidad adsorbida en el punto de rotura de la columna ($X_{0,02}$) es muy inferior a la capacidad de adsorción determinada en régimen estático (Tabla III.1a). Estos resultados indican que el proceso de adsorción en régimen dinámico es menos eficiente que en régimen estático debido a los problemas de difusión del TNZ 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 de las características químicas del agua considerada.

Tabla III.5. Características de las columnas de carbón M en la adsorción de TNZ en función del tipo de aguas utilizadas.

Agua	$X_{0.02}$ ^{a)} (mmol/g)	$V_{0.02}$ ^{b)} (mL)	$X_{0.8}$ ^{c)} (mmol/g)	Φ ^{d)}	H_{MTZ} ^{e)} (cm)	Gu ^{f)} (%)
Ultrapura	0.35	1377	1.28	0.636	6.044	41.14
Superficial	0.64	2693	1.53	0.660	4.341	56.13
Subterránea	0.73	2870	1.85	0.591	4.697	57.50
Residual	0.17	700	1.68	0.694	7.670	15.77

- a) $X_{0.02}$: Cantidad de TNZ adsorbida en el punto de rotura de la columna.
b) $V_{0.02}$: Volumen tratado en el punto de rotura de la columna.
c) $X_{0.8}$: Cantidad adsorbida en la columna cuando la concentración de TNZ en el efluente es el 80 % de la concentración inicial.
d) Φ : 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

En la Tabla III.5 se puede observar que, para el caso de las aguas superficiales y, sobre todo, para las subterráneas, los valores de los parámetros $V_{0.02}$, $X_{0.02}$, $X_{0.8}$ y el grado de utilidad de la columna (Gu) son mayores que en el caso de agua ultrapura, mientras que la altura de la zona de transferencia de masa es menor, indicando un incremento en la eficacia del proceso depurativo en estas aguas naturales. Esto puede ser debido a dos efectos:

- i) La menor solubilidad de los nitroimidazoles en las aguas superficiales y subterráneas como consecuencia de la mayor alcalinidad y salinidad, ya que, como es sabido, los compuestos orgánicos no polares disminuyen sensiblemente su solubilidad en presencia de sales [22,23], explicándose así el incremento en los valores de los parámetros $V_{0.02}$, $X_{0.02}$, $X_{0.8}$ y Gu .
- ii) La presencia de iones Ca^{2+} modifica la adsorción de moléculas orgánicas sobre carbones activados, ya que este ión puede reaccionar como un co-adsorbente creando un puente entre la estructura del carbón activado y las moléculas adsorbidas [24,25]. Así, los iones de calcio modifican el estado iónico superficial, mejorando la adsorción.

En cambio, los resultados observados para el proceso de adsorción del TNZ en aguas residuales muestran una notable disminución en los valores de $V_{0.02}$, $X_{0.02}$ y Gu , y un incremento en H_{MTZ} , debido a que la adsorción de la materia orgánica disuelta sobre la

superficie del carbón provocaría una reducción del área superficial disponible para la adsorción de las moléculas de TNZ. Por lo tanto, la eficacia del proceso depurativo se ve reducida al establecerse una competitividad entre la materia orgánica disuelta y las moléculas de TNZ por los sitios de adsorción de la superficie del carbón, lo que está de acuerdo con la bibliografía encontrada [26,27]. Además, resulta interesante resaltar que los valores de la capacidad fraccional de la zona de transferencia de masa (Φ) son independientes de las características del agua utilizada, determinándose valores próximos a 0.6 para todos los casos estudiados (Tabla III.5).

4. CONCLUSIONES

Los carbones activados estudiados presentan una elevada capacidad para adsorber nitroimidazoles. Las interacciones adsorbente-adsorbato están directamente relacionadas con el tamaño molecular del nitroimidazol. La capacidad de los carbones para adsorber nitroimidazoles está directamente relacionada con la densidad de electrones π deslocalizados en las capas grafénicas del carbón y la densidad electrónica del anillo aromático del nitroimidazol, lo que indica que las interacciones que gobiernan el proceso de adsorción son las de tipo dispersivo entre los electrones de las capas grafénicas del carbón y los anillos aromáticos de los nitroimidazoles, de modo que la presencia de grupos activantes de electrones, tanto en el carbón como en los nitroimidazoles, favorece el proceso de adsorción.

El pH del medio y la presencia de electrolitos no afectan considerablemente a la adsorción de estos compuestos sobre el carbón activado. Estos resultados indican que las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato no desempeñan un papel importante en los procesos de adsorción estudiados.

En las condiciones experimentales de nuestros análisis, los nitroimidazoles no son degradados por los microorganismos utilizados en la etapa de tratamiento biológico de una estación depuradora de aguas residuales; sin embargo, la presencia de estos microorganismos durante el proceso de adsorción de estos compuestos incrementa la adsorción/bioadsorción de los mismos sobre el carbón activado, aunque, sin embargo, se debilitan las interacciones entre el adsorbato y la biopelícula de la superficie del carbón. Estos resultados se justifican teniendo en cuenta el incremento de la hidrofobicidad que experimenta la superficie del carbón al adsorber parte de las bacterias presentes.

Los resultados obtenidos al llevar a cabo el proceso de adsorción en régimen dinámico muestran que la capacidad adsorptiva del carbón activado se incrementa considerablemente al llevar a cabo el proceso en aguas superficiales y subterráneas, mientras que, en aguas residuales urbanas, la capacidad de adsorción disminuye. La disminución de la solubilidad de los nitroimidazoles en aguas de elevada alcalinidad, como ocurre en las aguas superficiales y subterráneas, y la reducción en el área superficial del carbón disponible para la adsorción de nitroimidazoles, como consecuencia de la adsorción de la materia orgánica disuelta en las aguas residuales, podrían explicar estos resultados.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In: Chemistry and Physics of Carbon, L.R. Radovic (Ed.), Marcel Dekker, New York, 227-403 (2001).
- [2] C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon Materials as Adsorbents for the Removal of Pollutants from the Aqueous Phase. MRS Bulletin. 26, 890 (2001).
- [3] C. Moreno-Castilla. Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials. Carbon. 42, 83 (2004).
- [4] R.W. Coughlin, F.S. Ezra. Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon. Environmental Science and Technology. 2, 291 (1968).
- [5] M. Fuerhacker, A. Dürauer, A. Jungbauer. Adsorption Isotherms of 17 β -Estradiol on Granular Activated Carbon (GAC). Chemosphere. 44, 1573 (2001).
- [6] Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, M. Esparza. HPLC-Fluorescence Detection and Adsorption of Bisphenol A, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinyl Estradiol on Powdered Activated Carbon. Water Research. 37, 3530 (2003).
- [7] K.J. Choi, S.G. Kim, S.H. Kim. Removal of Antibiotics by Coagulation and Granular Activated Carbon Filtration. Journal of Hazardous Materials. 151, 38 (2008).
- [8] K.J. Choi, S.G. Kim, S.H. Kim. Removal of Tetracycline and Sulfonamide Classes of Antibiotic Compound by Powdered Activated Carbon. Environmental Technology. 29, 333 (2008).
- [9] K.J. Choi, S.G. Kim, C.W. Kim, S.H. Kim. Effects of Activated Carbon Types and Service Life on Removal of Endocrine Disrupting Chemicals: Amitrol, Nonylphenol, and Bisphenol-A. Chemosphere. 58, 1535 (2005).
- [10] S.A. Snyder, S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon. Role of Membranes and Activated Carbon in the Removal of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals. Desalination. 202, 156 (2007).
- [11] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. Environmental Science and Technology. 36, 3855 (2002).
- [12] I. Langmuir. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. The Journal of the American Chemical Society. 40, 1361 (1918).
- [13] H. Freundlich. Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London (1926).
- [14] Water Pollution Control Federation. Métodos Normalizados Para El Análisis De Aguas Potables y Residuales, Ediciones Díaz de Santos, Madrid (1992).
- [15] J.S. Zogorski, S.D. Faust. Operational Parameters for Optimum Removal of Phenolic Compounds from Polluted Waters by Columns of Activated Carbon. In: Carbon Adsorption Handbook, P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch (Eds.), Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 753-776 (1978).
- [16] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garca, C. Moreno-Castilla. Activated Carbon Surface Modifications by Adsorption of Bacteria and their Effect on Aqueous Lead Adsorption. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 76, 1209 (2001).
- [17] D.P. Wilcox, E. Chang, K.L. Dickson, K.R. Johansson. Microbial Growth Associated with Granular Activated Carbon in a Pilot Water Treatment Facility. Applied and Environmental Microbiology. 46, 406 (1983).

- [18] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla. Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on Activated Carbon from Aqueous Solutions. *Carbon*. 41, 323 (2003).
- [19] T.J. Beveridge, R.J. Doyle. *Metal Ions and Bacteria*, Wiley, New York (1989).
- [20] M.N. Hughes, R.K. Poole. *Metals and Micro-Organisms*, Chapman and Hall, London (1989).
- [21] H. Mikaido, H. Vaara. Outer Membrane in *Escherichia Coli* and *Salmonella Typhimurium*. In: *Cellular and Molecular Biology*, F.C. Neidhardt (Ed.), American Society for Microbiology, Washington D.C., 3 (1987).
- [22] C.C. West, J.H. Harwell. Surfactants and Subsurface Remediation. *Environmental Science and Technology*. 26, 2324 (1992).
- [23] J.E. Flaming, R.C. Knox, D.A. Sabatini, T.C. Kibbey. Surfactant Effects on Residual Water and Oil Saturations in Porous Media. *Vadose Zone J.* 2, 168 (2003).
- [24] P. Lafrance, M. Mazet. Adsorption of Humic Substances in the Presence of Sodium Salts. *Journal / American Water Works Association*. 81, 155 (1989).
- [25] F.S. Cannon, V.L. Snoeyink, R.G. Lee, G. Dagois. Reaction Mechanism of Calcium-Catalyzed Thermal Regeneration of Spent Granular Activated Carbon. *Carbon*. 32, 1285 (1994).
- [26] M.C. Carter, W.J. Weber Jr., K.P. Olmstead. Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC. *Journal / American Water Works Association*. 84, 81 (1992).
- [27] J.E. Kilduff, A. Wigton. Sorption of TCE by Humic-Preloaded Activated Carbon: Incorporating Size- Exclusion and Pore Blockage Phenomena in a Competitive Adsorption Model. *Environmental Science and Technology*. 33, 250 (1999).

CAPÍTULO IV

ELIMINACIÓN DE NITROIMIDAZOLES DE LAS AGUAS MEDIANTE SISTEMAS BASADOS EN EL USO DEL OZONO

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas actuales más graves en el tratamiento de aguas es la elevada cantidad de residuos y la presencia en las mismas de una gran variedad de compuestos químicos de higiene personal y productos derivados de los fármacos. Las plantas de tratamiento convencionales no son eficaces a la hora de eliminar completamente muchos de estos fármacos, los cuales, a veces, son transformados en compuestos farmacológicamente activos. Por ello, restos de productos farmacéuticos pasan al medio acuático, produciendo un gran impacto ambiental, como se comentó en el Capítulo de Introducción.

Mientras que algunas aguas contaminadas por compuestos de origen antropogénico pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, adsorción sobre carbón activado o tratamientos químicos convencionales, en los casos en los que se detectan compuestos farmacológicamente activos, estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza y calidad del agua que le permita ser apta para el consumo.

Frente a estos problemas, actualmente se está recurriendo al uso de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) para la eliminación de compuestos procedentes de los fármacos. Como se ha expuesto en la Introducción de esta Memoria, son muchos los métodos que se han empleado para la degradación de fármacos, incluyendo la ozonización y los PAOs basados en el uso del ozono para la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ [1-23]. Desafortunadamente, en las plantas de tratamiento de aguas, no se alcanza, en general, la completa mineralización de los fármacos con las dosis usuales de ozono, dando lugar a la formación de subproductos de degradación que mantienen su actividad farmacológica y que, en la mayoría de los casos, pueden dar lugar a un aumento de la toxicidad del sistema.

El uso combinado de ozono y carbón activado, en un mismo proceso, se presenta como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos. Hasta hace poco tiempo, se pensaba que la mayor ventaja de adicionar carbón activado al sistema se debía a la alta capacidad de adsorción del mismo; sin embargo, diversos estudios han demostrado que el carbón activado actúa como iniciador/promotor de la descomposición del ozono en disolución iniciando una reacción en cadena de tipo

radicalario, que continúa en la fase acuosa acelerando la transformación del ozono en radicales hidroxilo libres [24-27], los cuales presentan un gran poder oxidante, degradando, por lo tanto, a la mayoría de los contaminantes orgánicos.

El objetivo principal de este Capítulo es analizar la efectividad del ozono y de las tecnologías basadas en el uso simultáneo de ozono y carbón activado en la eliminación de los cuatro nitroimidazoles objeto de estudio de esta Tesis. Se ha realizado el estudio de la influencia de las variables operacionales en la efectividad de los diferentes sistemas (O_3 , O_3/OH^\cdot y O_3 /carbón activado), así como de la cinética y del mecanismo implicado en cada uno de estos procesos. Para completar el estudio, se ha analizado también la eficacia de las tecnologías basadas en el uso conjunto de ozono y carbón activado en régimen continuo.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

Todos los reactivos químicos utilizados (trisulfonato potásico de índigo (índigo), tert-butanol (t-BuOH), ácido fosfórico, ácido clorhídrico, hidróxido sódico, peróxido de hidrógeno, ácido para-clorobenzoico (pCBA), 3-acetil-2-oxazolidinona (OXAZ), metanol, diclorometano, acetonitrilo, acetato amónico y nitroimidazoles) fueron reactivos de grado analítico de alta pureza suministrados por Sigma-Aldrich. El agua ultrapura se obtuvo usando un equipo Milli-Q[®] (Millipore).

Las características y propiedades de los nitroimidazoles estudiados, así como la estructura química de los mismos, se presentan en la Tabla II.1 y Figura II.1 del Capítulo 2.

Los carbones activados granulados (CAG) se caracterizaron desde el punto de vista químico y textural (área superficial, volumen de poros accesibles al agua, análisis elemental, contenido en cenizas, grupos oxigenados superficiales y pH del punto cero de carga). En el Apartado 2.1 del Capítulo 2 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 las Tablas II.2-6.

2.2. Sistema experimental de ozonización en modo semi-continuo

2.2.1. Ozonización de nitroimidazoles. Determinación de la constante de velocidad de ozonización directa

El sistema experimental donde se han realizado los procesos de ozonización de los nitroimidazoles 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.1 se muestra un esquema detallado del dispositivo experimental utilizado.

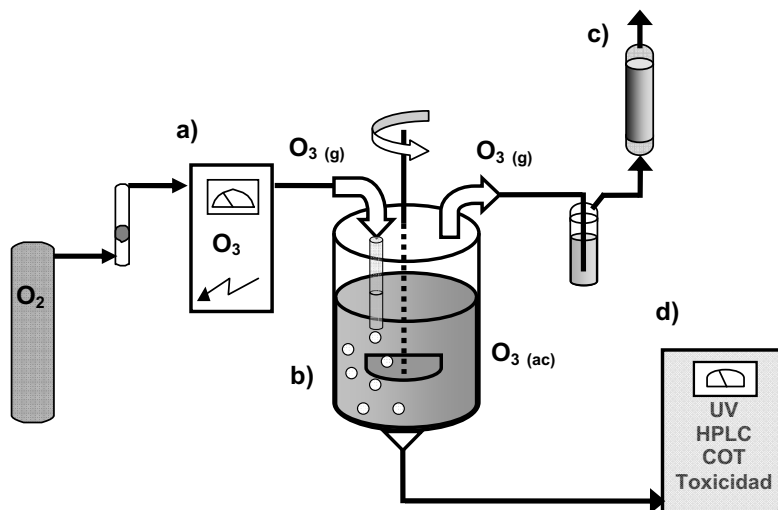


Figura IV.1. Esquema del equipo experimental de ozonización. a) Generador de ozono, b) reactor, c) trampa de carbón activado y d) equipos de medida.

En cada experimento, el reactor se llenaba con 1 L de disolución reguladora de fosfato 50 mM 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 durante un período de tiempo de 35 minutos hasta conseguir la saturación de la disolución acuosa. Posteriormente, se inyectaban 15-30 mL de una disolución concentrada de nitroimidazol para obtener la concentración inicial deseada en el reactor y, al mismo tiempo, en el caso del sistema basado en el uso simultáneo de ozono y carbón

activado, se añadían $0.25-0.50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbón activado granular. A intervalos regulares de tiempo, se retiraban varias muestras del reactor para evaluar:

- 1) Concentración de nitroimidazol.
- 2) Subproductos de la degradación.
- 3) Concentración de carbono orgánico total.
- 4) Toxicidad de los productos de oxidación.
- 5) Concentración de ozono disuelto.

Para llevar a cabo el estudio cinético de la reacción directa del ozono frente a los diferentes nitroimidazoles, y determinar las constantes de velocidad de ozonización directa (k_{O_3}), se han realizado experimentos a pH 2 (tampón fosfato) y en presencia de t-BuOH (atrapador de radicales) en concentración de 0.1 M, con el fin de eliminar la contribución de la reacción radicalaria al proceso de oxidación total. En estos experimentos, el reactor operó en modo semi-continuo manteniendo una concentración constante de ozono disuelto de $1.04\cdot 10^{-4} \text{ M}$ en el reactor.

Las concentraciones de nitroimidazol seleccionadas (10-30 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 los nitroimidazoles.

La reacción de ozonización se interrumpía mediante la adición de nitrito sódico (1 g/L), o bien, burbujando una corriente de N_2 (g) durante 5 min. para el caso de los ensayos de toxicidad del sistema en función del tiempo de ozonización.

2.2.2. Determinación de la constante de velocidad radicalaria

Para completar el estudio cinético de las reacciones de oxidación de los nitroimidazoles frente al ozono, se han determinado las constantes de reacción radicalaria ($k_{\text{HO}\cdot}$). Hoigné and Bader [28] proponen el método de la cinética competitiva para determinar constantes de reacción muy elevadas ($k > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Para este estudio, se ha utilizado el para-clorobenzoato sódico (pCBA) para llevar a

cabo la cinética competitiva. El pCBA presenta una baja reactividad frente al ozono ($k_{O_3} = 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [29] y una constante de velocidad radicalaria muy alta ($k_{HO\cdot} = 5.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [30], mientras que, su cinética de adsorción sobre carbón activado es muy lenta. Por otra parte, resulta fácilmente detectable mediante cromatografía líquida con detector UV. Estas propiedades hacen que el pCBA se proponga como un compuesto ideal para determinar la velocidad de reacción de los radicales $HO\cdot$ en disolución acuosa [31].

Asumiendo que las reacciones de oxidación de los compuestos se están llevando a cabo de acuerdo a una cinética de pseudo-primer orden, y conociendo el valor de la constante de velocidad de oxidación del compuesto tomado de referencia (pCBA), se pueden calcular las constantes de velocidad de oxidación de los nitroimidazoles por los radicales $HO\cdot$. Mediante este método, se han determinado las constantes de velocidad de oxidación de los nitroimidazoles ($k_{HO\cdot}$) a partir de experimentos realizados en medio alcalino para favorecer la generación de radicales libres (Fig. I.8).

En cada experimento, el reactor se llenaba con 1 L de disolución reguladora de fosfato, 50 mM, a pH 9. Una vez ajustadas la presión parcial de ozono y la temperatura (25 °C), se inyectaban 15-30 mL de una disolución concentrada de nitroimidazol y pCBA para obtener la concentración inicial deseada en el reactor. A intervalos regulares de tiempo, se retiraba muestra del reactor para evaluar la concentración de nitroimidazol y pCBA.

2.3. Dispositivo experimental del sistema O_3 /carbón activado en modo continuo

El dispositivo experimental usado para el estudio del sistema O_3 /carbón activado operando en régimen continuo se describe en la Figura IV.2. En este sistema, se hizo pasar una corriente acuosa de TNZ y una disolución saturada de O_3 a través de una columna de carbón activado granular M, de 7 cm de altura y 1 cm de diámetro (2 g CAG). A la salida de la columna de carbón activado, se ha llevado a cabo la toma de muestras para la determinación de la concentración de nitroimidazol y ozono residual disuelto, carbono orgánico total y toxicidad en función del tiempo de operación. La concentración de TNZ y O_3 de la corriente de agua se determinó, también, en los puntos 5 y 6 del sistema experimental.

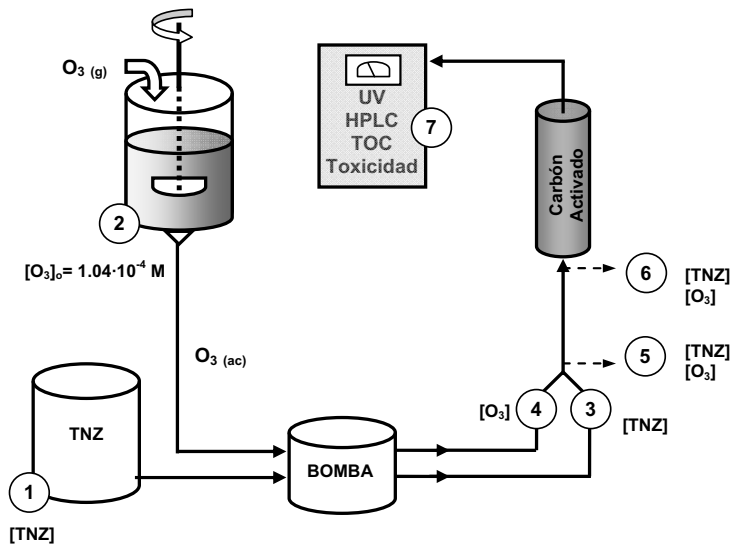


Figura IV.2. Diseño del sistema experimental O_3 /CAG en régimen continuo:

1. Disolución inicial de agua contaminada de TNZ ($[TNZ]_0 = 1.2 \cdot 10^{-3} M$).
2. Disolución de agua ultrapura saturada de ozono ($[O_3]_0 = 1.04 \cdot 10^{-4} M$).
3. Corriente de la disolución de TNZ (flujo = 2.5 mL/min).
4. Corriente de la disolución acuosa de O_3 (flujo = 2.5 mL/min).
5. Mezcla de las corrientes de O_3 y de TNZ.
6. Entrada a la columna de CAG de la mezcla de O_3 y TNZ (flujo 5mL/min).
7. Evaluación de la concentración de TOC, O_3 , TNZ y toxicidad.

2.4. 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.4 del Capítulo anterior se muestran algunas de las características de estas aguas.

2.5. Métodos analíticos

2.5.1. Determinación de la concentración de ozono

La concentración de ozono residual disuelto en el agua se ha determinado empleando el método colorimétrico de índigo (trisulfonato potásico de índigo) [32] aprobado por el

Standard Methods Committee en 1988. En disolución ácida, el ozono decolora rápidamente al índigo, lo que hace posible cuantificar su concentración de manera simple y selectiva mediante la medida de la absorbancia a 600 nm ($\epsilon = 20.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La concentración mínima detectable espectrofotométricamente es de 2 $\mu\text{g/L}$.

Previo a la determinación del ozono residual, es necesario preparar una disolución madre de índigo, para ello, se agregan 770 mg de trisulfonato potásico ($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_3\text{K}_3$) a un matraz aforado de 1 L, se adiciona 1 mL de H_3PO_4 concentrado y se enrasa hasta 1 L con agua milliQ. Dicha disolución permanece estable durante 4 meses en oscuridad. A partir de la disolución madre de índigo, se obtiene la disolución de índigo para la determinación directa de ozono residual, adicionando 10 mL de la disolución madre a un matraz aforado de 500 mL y agregando 5 g de NaH_2PO_4 y 3.5 mL de H_3PO_4 concentrado.

Para las medidas, se pusieron en contacto, en cada tubo de ensayo, 5 mL de la disolución de índigo con 0.2 mL de muestra para, seguidamente, determinar la absorbancia a 600 nm mediante un espectrofotómetro Genesys 5.

2.5.2. Determinación de la concentración de nitroimidazol

El seguimiento de la concentración de nitroimidazol durante el proceso de ozonización se ha realizado cromatográficamente usando un HPLC analítico WATERS, modelo ALLIANCE 2690, con detector de fotodiodos WATERS, modelo M-996, e inyector automático con capacidad para 120 viales. La columna cromatográfica utilizada ha sido Nova-Pak[®] C₁₈ (4 μm de tamaño de partícula y 3.9x150 mm de dimensiones internas). La fase móvil empleada ha sido una disolución tampón de pH 4.3 con un 96% de acetato amónico 5.0 mM y 4% de acetonitrilo en modo isocrático y un flujo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.5.3. Determinación de la concentración de p-clorobenzoato sódico

Para la determinación de la concentración de pCBA se ha usado el mismo equipo de HPLC utilizado en la determinación de nitroimidazoles, con una columna cromatográfica de las mismas características. La fase móvil empleada ha sido del 45 % de H_3PO_4 10 mM y 55 % de metanol, con un flujo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y en modo isocrático.

2.5.4. Determinación de la concentración de carbono orgánico total

El carbono orgánico total (TOC) presente en la disolución se ha determinado 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 CO₂. Este CO₂ 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 CO₂, 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. Identificación de los subproductos de degradación de los nitroimidazoles

Para la detección de los subproductos de degradación generados en el proceso de ozonización de los nitroimidazoles, se realizaron sucesivas extracciones con Cl₂CH₂ de las disoluciones acuosas obtenidas para diferentes tiempos de tratamiento y, posteriormente, se llevó a cabo la concentración de los mismos mediante el uso de un rotavapor. Finalmente, las muestras se analizaron mediante un equipo, Hewlett Packard (modelo 5890 serie II), de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). Para determinar con exactitud la masa molecular de los compuestos y corroborar la estructura de los subproductos detectados mediante GC-MS, se llevaron a cabo dos tipos de análisis: a) usando un espectrómetro de masas en tiempo de vuelo por infusión directa mediante ionización por electrospray ESI-TOF-MS (BRUKER Daltonics) y b) realizando un análisis estructural mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno RMN-H (BRUKER AMX300).

Para la determinación de la concentración de aniones nitrito y nitrato, se ha utilizado un cromatógrafo iónico DIONEX DX-100.

2.5.6. Determinación de la toxicidad de los subproductos de degradación

Para la medida de la toxicidad de los diferentes sistemas, se ha utilizado un equipo LUMISTox 300 (Dr. Lange GmbH), junto a 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) [33]. La toxicidad se expresa en porcentaje de inhibición a los 15 minutos de exposición, tomando como referencia una disolución salina de control establecida.

2.5.7. Cálculo computacional

Los cálculos computacionales realizados para corroborar el mecanismo de ozonización de los nitroimidazoles se han llevado a cabo con el programa Gaussian 03 [34] mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [35] y usando el funcional híbrido B3LYP [36,37]. La descripción orbital se ha realizado empleando el conjunto de base estándar 6-311+G(d,p) [38,39]. Las estructuras optimizadas y los estados de transición o intermedios se han evaluado a través de un cálculo de frecuencias, considerando que un estado de transición se caracteriza por la presencia de un único valor de frecuencia negativo, mientras que cualquier otro intermedio, más o menos estable, sólo da lugar a frecuencias positivas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Ozonización de nitroimidazoles

3.1.1 Constantes de velocidad de reacción directa y radicalaria. Influencia del pH de la disolución

La oxidación de un compuesto orgánico disuelto en agua mediante ozono puede ser debido a dos contribuciones: ataque directo del O_3 o ataque de los radicales hidróxilo ($HO\cdot$) generados. Estos radicales hidróxilo aparecen debido a la descomposición del ozono, fundamentalmente iniciada por el ión hidróxido [40], o bien por otras sustancias que se encuentran en disolución a nivel de trazas [41]. De este modo, la velocidad de oxidación de un compuesto orgánico con ozono, en disolución acuosa, puede ser expresada matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$r_{O_3} + r_{HO\cdot} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{O_3} [M][O_3] + k_{HO\cdot} [M][HO\cdot] \quad (IV.1)$$

En la Figura IV.3 se presenta, a título de ejemplo, la cinética de degradación de los diferentes nitroimidazoles mediante ozonización a pH 2. Las cinéticas de degradación de estos nitroimidazoles a pH 4, 7 y 10 se exponen en la Figura AIV.1 del Anexo. En la Tabla IV.1 se presentan las constantes de ozonización (k_{O_3}) obtenidas a partir de estas cinéticas según la Ecuación IV.1. Estos resultados muestran una baja reactividad de los nitroimidazoles frente al ozono, con valores de k_{O_3} inferiores a $350 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, independientemente del compuesto considerado. Estos valores son similares a los obtenidos para diferentes compuestos aromáticos sustituidos [4,29,42,43].

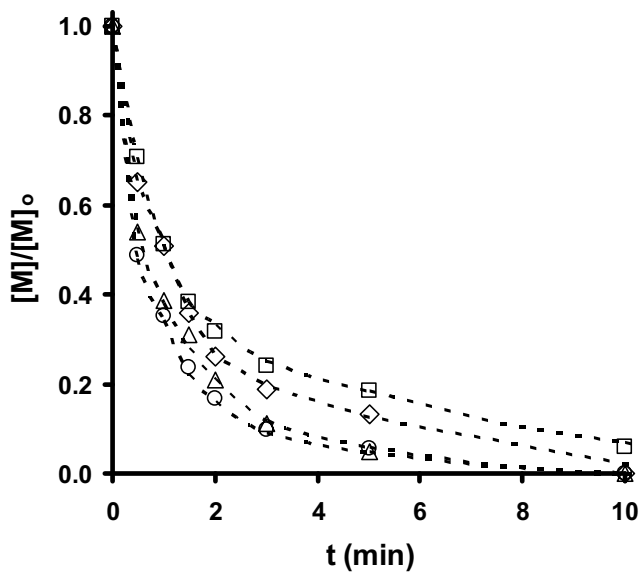


Figura IV.3. Oxidación de los nitroimidazoles durante la ozonización. $[\text{Nitroimidazol}]_0 = 10 \text{ mg/L}$. pH= 2; $[t\text{-BuOH}] = 0.1 \text{ M}$. T= 298 K. (◇), MNZ; (□), DMZ; (△), TNZ; (○), RNZ.

Una variable muy importante en la cinética de reacción de un compuesto orgánico frente al ozono es el valor del pH de la disolución. En la Tabla IV.1 se exponen los valores de k_{O_3} obtenidos para los diferentes nitroimidazoles estudiados en función del pH del medio. Así, se puede observar que, independientemente del nitroimidazol considerado, los valores de k_{O_3} no se modifican significativamente con el pH, siendo estos valores del mismo orden de magnitud; sin embargo, resulta interesante destacar que, para tres de los cuatro nitroimidazoles, los valores de k_{O_3} son ligeramente más bajos a pH 2. Estos resultados podrían indicar que la protonación-desprotonación del

átomo de nitrógeno situado en posición 5 del heterociclo (Fig. IV.4) resulta relevante para el MNZ, DMZ y TNZ en el proceso de ozonización a valores de pH próximos a 2.

Tabla IV.1. Constantes de reacción directa (k_{O_3}) y radicalaria ($k_{HO\cdot}$) para la ozonización de nitroimidazoles a diferentes valores de pH.

Nitroimidazol	$k_{O_3} (M^{-1}s^{-1})$				$k_{HO\cdot} (M^{-1}s^{-1})$
	pH = 2	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 9
MNZ	82±1	230±13	253±7	199±2	$(4.4±0.2) \cdot 10^{10}$
DMZ	71±4	155±3	330±15	330±30	$(5.6±0.3) \cdot 10^{10}$
TNZ	95±6	99±4	130±10	330±12	$(4.5±0.1) \cdot 10^{10}$
RNZ	110±5	58±4	87±4	150±7	$(13.9±0.4) \cdot 10^9$

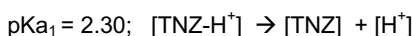
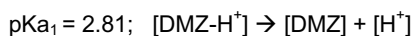
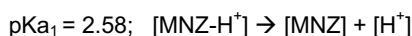
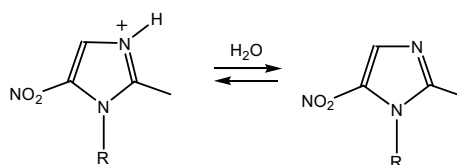


Figura IV.4. Protonación-desprotonación de los nitroimidazoles a pH próximo a 2.

Con objeto de completar el estudio cinético de la reacción de oxidación de los nitroimidazoles, se han determinado las constantes de velocidad de la reacción radicalaria ($k_{HO\cdot}$) mediante el método de cinética competitiva propuesto por Hoigné y Bader [28]. En este caso, como se ha comentado en el apartado 2.2.2. de este Capítulo, se ha considerado el para-clorobenzoato de sodio (pCBA) como compuesto de referencia. De este modo, la constante de velocidad radicalaria puede ser determinada matemáticamente mediante las siguientes ecuaciones:

$$r_{HO\cdot} = -\frac{d[HO\cdot]}{dt} = k_{HO\cdot}^a [HO\cdot][pCBA] + k_{HO\cdot}^b [HO\cdot][M] \quad (IV.2)$$

$$k_{rel} = \left(\frac{k_{HO\cdot}^b}{k_{HO\cdot}^a} \right) = \left(\frac{\ln\left(\frac{[M]_t}{[M]_o}\right)}{\ln\left(\frac{[pCBA]_t}{[pCBA]_o}\right)} \right) \quad (IV.3)$$

donde, $k_{HO\cdot}^a$ es la constante de velocidad radicalaria para el pCBA ($5.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [30], $k_{HO\cdot}^b$ es la constante de velocidad radicalaria para el nitroimidazol considerado y $[M]$ es la concentración de nitroimidazol en cada caso.

En la Tabla IV.1 se han incluido los valores de las constantes radicalarias para cada nitroimidazol calculados a partir de la Figura AIV.2, incluida en el Anexo. Se observa que las constantes de velocidad radicalarias son del orden de $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, mucho mayores que las constantes directas, independientemente del compuesto considerado. Los valores de estas constantes son similares a los obtenidos por otros autores en la oxidación de compuestos orgánicos con ozono [30,31,42-44].

3.1.2. Evolución de la toxicidad y del carbono orgánico total

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 orgánico disuelto en CO_2 (mineralización de los contaminantes) y ii) la toxicidad de los productos de degradación. En este apartado se estudian estos dos aspectos.

En la Figura IV.5 se presenta la evolución de la concentración de carbono orgánico total disuelto en función del tiempo de ozonización de los nitroimidazoles. En todos los casos se observa que el TOC experimenta un ligero descenso con el tiempo de tratamiento. 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_2 . Así, la concentración de TOC se reduce tan solo en un 10-20 % tras 60 min. de ozonización.

En la Figura IV.5 se presenta, además, la evolución de la toxicidad de los cuatro nitroimidazoles en función del tiempo de tratamiento con ozono. Así, se puede observar que, en el caso de MNZ, DMZ y TNZ, los compuestos de degradación son más tóxicos que el correspondiente nitroimidazol y, además, se incrementa la toxicidad

del sistema a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Por el contrario, en el caso del RNZ, el tratamiento con ozono lo degrada en compuestos menos tóxicos que el de partida, disminuyendo la toxicidad con el tiempo de tratamiento. De acuerdo con estos resultados, si se considera exclusivamente la toxicidad del sistema, el tratamiento con ozono sólo sería aconsejable en el caso del RNZ. En el siguiente apartado se estudiarán los compuestos de degradación del MNZ, elegido como nitroimidazol modelo, y su toxicidad.

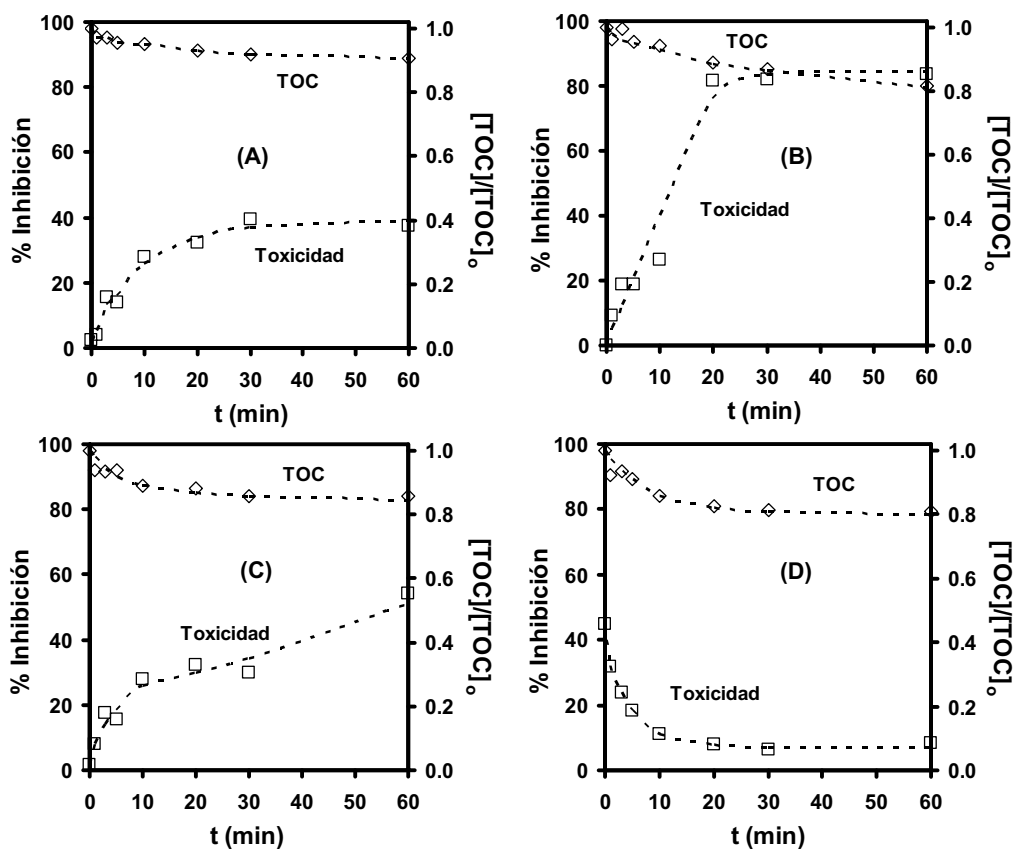


Figura IV.5. Toxicidad (\square) y concentración relativa del carbono orgánico total (\diamond) para (a) MNZ, (b) DMZ, (c) TNZ y (d) RNZ en función del tiempo de ozonización; $[\text{Nitroimidazol}]_0 = 30 \text{ mg/L}$. $\text{pH} = 6$; $T = 298 \text{ K}$.

3.1.3. Subproductos de la ozonización de MNZ y mecanismo de reacción

Se han realizado diversas experiencias con el fin de poder conocer los subproductos de los nitroimidazoles generados durante el proceso de ozonización y la toxicidad de los mismos. Para ello, se ha elegido el MNZ, ya que es el más representativo y el más

utilizado de los nitroimidazoles; así, mediante los procedimientos analíticos descritos en la sección experimental, se pudo confirmar la generación de nitratos, mediante cromatografía de intercambio iónico, y 3-acetil-2-oxazolidinona, mediante GC-MS, ESI-TOF-MS y RMN-H. Los resultados de las diferentes experiencias realizadas para la identificación estructural de los subproductos de ozonización se muestran en las Figuras AIV.3-7 del Anexo de este Capítulo.

Una vez resuelta la estructura del subproducto de ozonización, 3-acetil-2-oxazolidinona (OXAZ), se ha propuesto un mecanismo preferente de ozonización del MNZ, basado en el mecanismo general de la ozonólisis de imidazoles [45] y en la predilección de la molécula de O_3 por los dobles enlaces y altas densidades electrónicas del compuesto reactivo. En la Figura IV.6 se muestra detalladamente el mecanismo propuesto para el proceso de ozonización del MNZ.

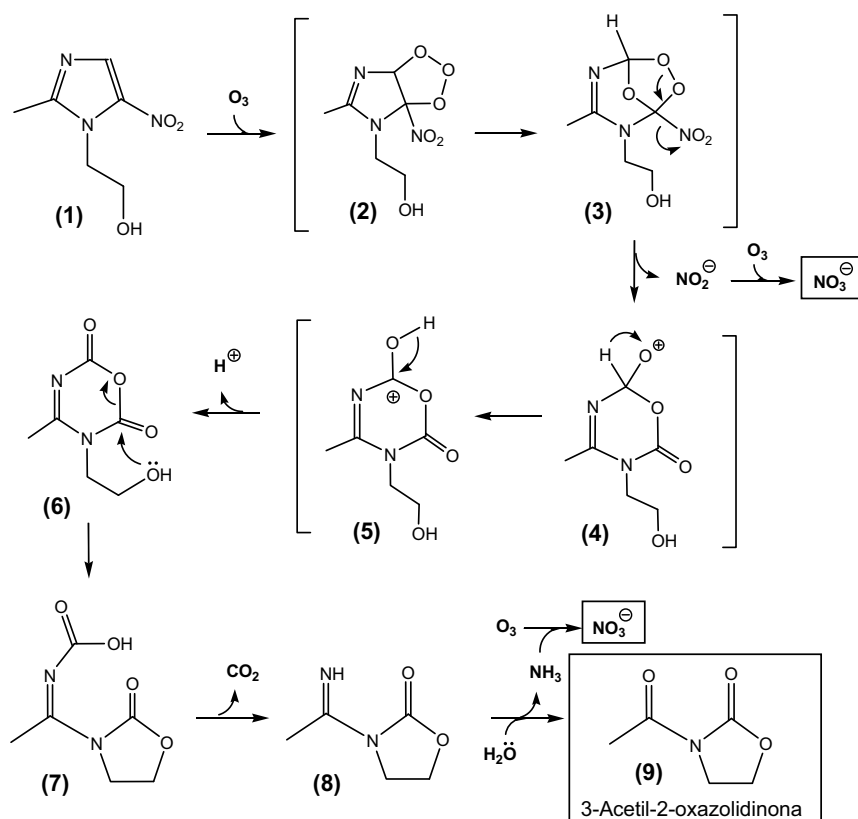


Figura IV.6. Mecanismo de ozonización propuesto para el MNZ.

Este mecanismo se ve apoyado experimentalmente por diversas experiencias. Así, se ha determinado, mediante cromatografía iónica, la concentración de iones nitrito y nitrato durante la ozonización de MNZ, y los resultados obtenidos indican que se generan dos iones nitrato por cada molécula de MNZ. Estos dos iones nitrato se contemplan en el mecanismo propuesto (Fig. IV.6), considerando que se originan en el ataque del ozono a los iones nitrito generados después de la formación del ozónido (**3**) y de la hidrólisis de la imina (**8**). Además, los valores de TOC revelan la presencia de 1.28 mg/L de CO₂, valor muy próximo a la concentración teórica de 1.52 mg/L de CO₂ que se debería eliminar en la transformación del ácido carbámico (**7**) a la imina (**8**). Estos datos experimentales obtenidos parecen, por lo tanto, estar en concordancia con el mecanismo de reacción postulado.

Para corroborar dicho mecanismo, se ha realizado un estudio computacional a nivel DFT/B3LYP (ver sección 2.5.7). Los resultados obtenidos muestran que el mecanismo propuesto presenta una variación global de la entalpía de $-214.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando que se trata de un proceso irreversible y exotérmico. En la Figura IV.7 se muestran todas las estructuras propuestas para dicho estudio, mientras que en la Tabla AIV.1 del Anexo de este Capítulo se recogen los valores de la variación de la energía de cada paso.

El primer paso consiste en una cicloadición 1,3-dipolar del ozono al metronidazol (**1**). Aunque muchas de las posiciones son accesibles al ozono, la vía preferente transcurre a través del ataque al doble enlace C=C puesto que es la opción de más baja energía. Ésta es la posición favorecida para formar el molozónido correspondiente (**2**). Además, este proceso es altamente estereoselectivo ya que el ozono, al situarse en el mismo lado que la cadena $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, establece un enlace de hidrógeno que contribuye a estabilizar su energía en 37.6 kcal/mol, entre otras numerosas interacciones intramoleculares. La barrera de entalpía del estado de transición correspondiente a este proceso es bastante baja (2.0 kcal/mol) debido a la inestabilidad intrínseca de la molécula de ozono.

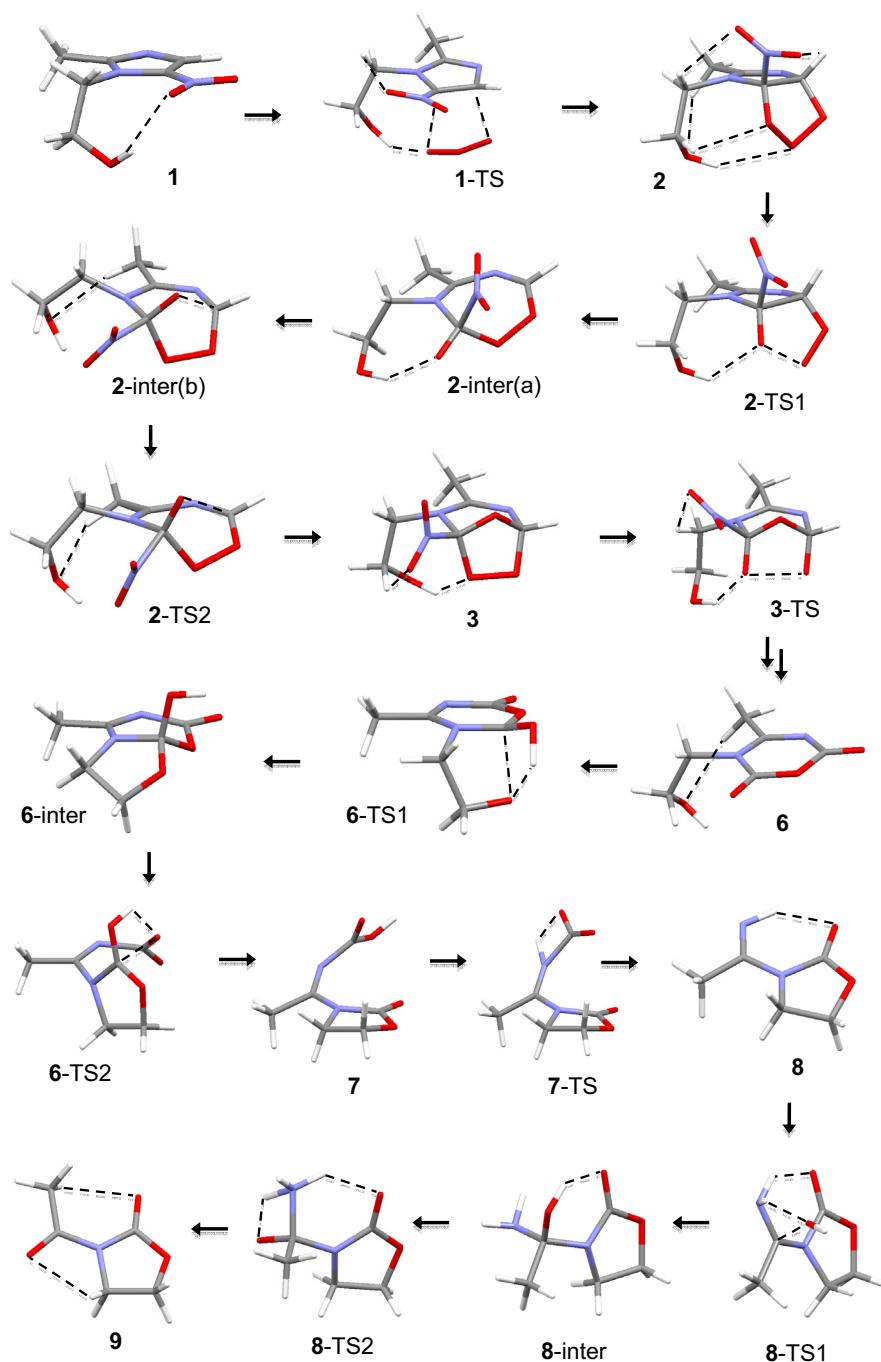


Figura IV.7. Secuencia de las estructuras calculadas mediante DFT/B3LYP.

La interacción electrónica entre el ozono y el doble enlace C=C se puede analizar adecuadamente mediante la Teoría de Orbitales Moleculares Frontera [46]. Así, en la

Figura IV.8 se puede observar la reacción concertada de cicloadición 1,3-dipolar entre el orbital HOMO del doble enlace C=C (situado a -0.27039 Hartree) y el LUMO del ozono (a -0.20441 Hartree) [47], a través de un enlace electrón-donante $\pi \rightarrow \pi^*$.

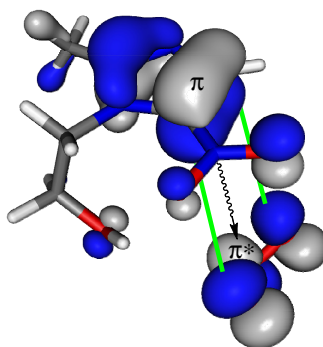


Figura IV.8. Representación de la interacción $\pi \rightarrow \pi^*$ entre los orbitales HOMO-LUMO del MNZ y el ozono, respectivamente.

Existen muchos estudios de investigación sobre la reacción de ozonólisis que intentan explicar satisfactoriamente el paso desde el molozónido hacia el ozónido correspondiente mediante una reorganización de baja energía; finalmente, se ha encontrado que la vía de reacción más ampliamente aceptada corresponde con el reordenamiento propuesto por Criegee [48,49]. Esta vía comienza con una retroadición 1,3-dipolar que rompe el molozónido y, a través de una nueva adición 1,3-dipolar, se genera el ozónido final **3**, a través de los intermedios **2-inter(a)** y **2-inter(b)**, ambos conectados por una simple rotación del grupo $-\text{CO}(\text{NO}_2)$. Aunque el cálculo de la energía para este giro ofrece un valor ligeramente endotérmico (Tabla AIV.1), el valor de la energía calculada para la transformación **2** \rightarrow **3** es significativamente exotérmica. No se descarta que en este proceso pueda actuar el disolvente estabilizando dichos intermedios.

A diferencia del esquema de la Figura IV.6, donde se muestran los intermedios **4** y **5**, los cálculos computacionales muestran que el ozónido **3** podría evolucionar directamente hacia la lactona **6** mediante un mecanismo concertado, a través del correspondiente proceso de rotura del fragmento O-O del ozónido, liberando una molécula de HNO_2 , tal y como se puede observar en la Figura IV.9. La explicación de este proceso se atribuye a cuatro factores interrelacionados:

- i) La disposición 1,3-diaxial que adquieren los grupos -NO_2 y -H debido a la separación entre los átomos de O del fragmento O-O.
- ii) El aumento del carácter carbonílico que adquieren estos átomos de oxígeno a medida que se separan.
- iii) El consiguiente aumento del carácter del grupo -NO_2 como buen grupo saliente.
- iv) El alto carácter exotérmico de este proceso (Tabla AIV.1).

En la Figura IV.9 se puede observar el camino de reacción seguido durante este proceso (**3** \rightarrow **6**), donde el grupo -NO_2 colabora, durante su liberación, en la transferencia de un protón desde un átomo de carbono hacia un átomo de oxígeno con el propósito de conseguir dos enlaces C=O .

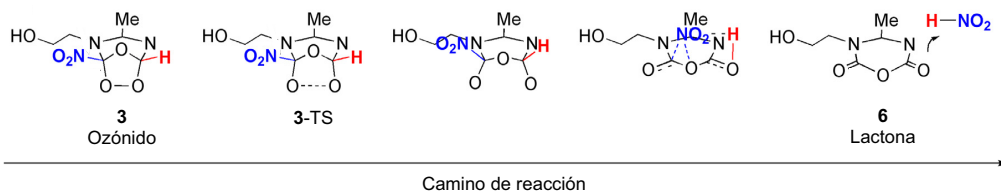


Figura IV.9. Reacción concertada para la eliminación de HNO_2 desde el estado de transición **3-TS**.

Una vez obtenida la lactona **6**, se produce un ataque nucleofílico intramolecular del átomo de oxígeno de la cadena $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ hacia el grupo carbonilo adyacente de la lactona **6** y, a través del estado de transición **6-TS1** (Fig. IV.7), se alcanza el intermedio bicíclico **6-inter**. Este proceso da lugar a la transferencia concertada de un protón a dicho grupo carbonilo (Fig. IV.7), generando un alcohol terciario con una energía de 16 kcal/mol por encima de la lactona **6** (Tabla AIV.1). Este intermedio evoluciona hacia el correspondiente derivado del ácido carbámico **7** a través de un segundo estado de transición de cuatro miembros (**6-TS2**), el cual es 7 kcal/mol más estable que el estado de transición anterior (**6-TS1**). Sin embargo, el derivado del ácido carbámico **7** tiene, prácticamente, la misma energía que la lactona **6** de la que parte.

A partir del ácido carbámico **7** se produce la liberación de una molécula de CO_2 mediante la transferencia de un protón desde el átomo de oxígeno del grupo carboxílico hacia el átomo de nitrógeno adyacente pasando por el estado de transición

7-TS (Fig. IV.7). Este proceso da como resultado la conversión, ligeramente exotérmica, del ácido carbámico **7** en la correspondiente imina **8**.

En las condiciones experimentales de reacción, la imina **8** sufre, inevitablemente, un proceso de hidrólisis que le conduce hacia la oxazolidinona final detectada **9**. Este proceso de hidrólisis transcurre a través dos etapas:

- a) Adición de una molécula de agua que, después de la transferencia de un protón desde la molécula de agua entrante hacia el grupo imino, da lugar al intermedio **8-inter**.
- b) Eliminación del grupo amonio gracias a la transferencia de un segundo protón desde el grupo hidroxílico hacia el grupo amino generado en el primer paso (Fig. IV.7).

Hay que destacar que la mayor parte de la energía exotérmica de la reacción proviene de los pasos de ozonización, ya que la energía de la lactona **6**, formada tras la eliminación de la molécula de HNO_2 , está muy cerca de la energía final calculada para la oxazolidinona **9** (Tabla AIV.1).

En la Figura IV.10 se puede observar el perfil de energía completo para el mecanismo de reacción. Es interesante resaltar la alta exotermicidad detectada para el proceso de eliminación de HNO_2 (conversión **3** \rightarrow **6**), así como los sucesivos procesos de transferencia de protón en cascada que conectan las estructuras **6** y **9**.

Con el fin de completar el estudio cinético del proceso, se han realizado experiencias de ozonización de OXAZ para determinar los valores de las constantes de velocidad de su oxidación directa (k_{O_3}) y radicalaria ($k_{\text{HO}\cdot}$). Así, los valores obtenidos mediante las Ecuaciones IV.1-3 son $k_{\text{O}_3} = 0.03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_{\text{HO}\cdot} = 4.4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estos resultados indican que la OXAZ es degradada rápidamente por los radicales $\text{HO}\cdot$, sin embargo, se muestra muy resistente frente al O_3 , lo que favorece la persistencia en el medio acuático y justifica que el TOC del sistema no se reduzca en gran extensión durante el proceso de ozonización del MNZ (Fig. IV.5a).

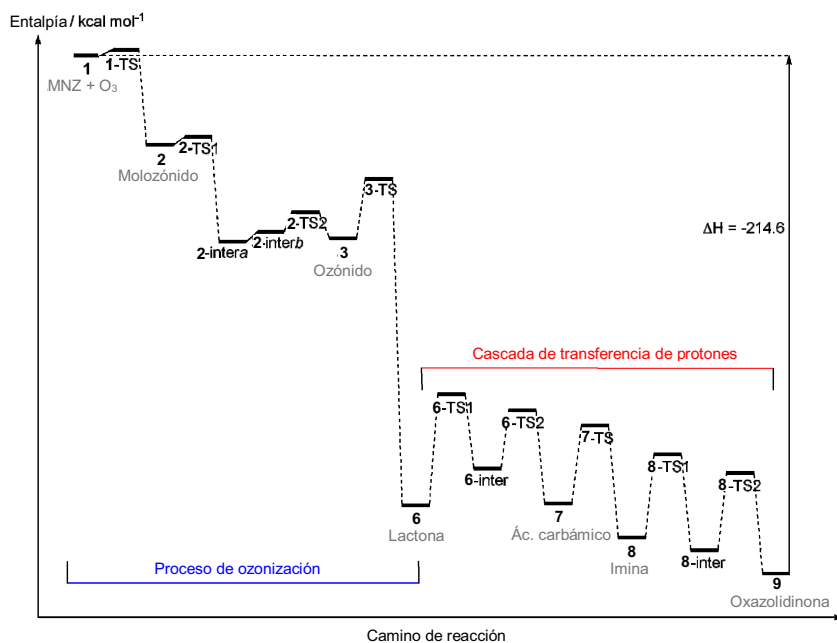


Figura IV.10. Perfil de energía completo para la transformación de 1 a 9.

Las pruebas de toxicidad realizadas mediante el bioensayo (*V. fischeri*) con el compuesto OXAZ e iones NO₃⁻ indicaron que estas sustancias no presentan toxicidad a las concentraciones detectadas durante la ozonización de los nitroimidazoles. Sin embargo, puesto que la mayoría de los fármacos son compuestos nitrogenados, la generación de nitratos y nitritos durante la oxidación de los mismos puede contribuir significativamente al aumento de la concentración de estos aniones en las aguas, deteriorando la calidad de las mismas. Por otro lado, los derivados de las oxazolidinonas [50] están siendo recientemente usados como antibióticos de última generación, tales como el Linezolid [51], en el tratamiento contra bacterias gram-positivas resistentes a otros antibióticos como la vancomicina. Este hecho corrobora que la ozonización de fármacos pueda dar lugar a la generación de subproductos farmacológicamente activos. En este caso, el MNZ se degrada a OXAZ, un compuesto refractario al ozono con actividad farmacológica. Por lo tanto, sería de especial interés proponer nuevas tecnologías basadas en los PAOs que reduzcan la toxicidad del sistema. Este será uno de los objetivos de los diferentes PAOs que a continuación se estudian en esta Tesis.

3.1.4. Ozonización de nitroimidazoles en presencia de carbón activado. Influencia de la composición química del agua

En la Figura IV.11 se presentan los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización del DMZ en presencia de los carbones activados seleccionados. De los cuatro nitroimidazoles, se ha elegido el DMZ para llevar a cabo este estudio porque sus compuestos de degradación son los que presentan la máxima toxicidad (Fig. IV.5b). Como se puede observar en la Figura IV.11, la presencia de carbón activado aumenta notablemente la velocidad de eliminación de DMZ, independientemente del carbón activado utilizado. Dado que, prácticamente, no se adsorbe DMZ sobre el carbón durante el tiempo de ozonización (Fig. 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 [52], los cuales tienen mayor poder oxidante que el O_3 . Varios autores han constatado la influencia de las características químicas y texturales del carbón activado en el mecanismo involucrado en la transformación del O_3 en radicales $\text{HO}\cdot$ [24-27] y, como se ha comentado en la Introducción de esta Memoria, está directamente relacionado con la macroporosidad del carbón activado y la basicidad de su superficie.

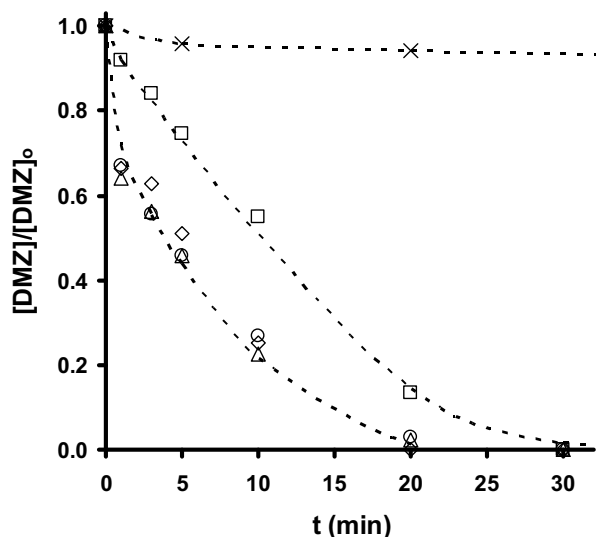


Figura IV.11. Degradación de DMZ durante su ozonización en ausencia y presencia de los tres carbones activados estudiados; pH= 6 (Sin Buffer); T= 298 K; $[\text{DMZ}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{carbón activado}] = 250 \text{ mg/L}$; (\diamond), S; (\circ), M; (Δ), C; (\square), Sin carbón activado; (\times), adsorción de DMZ sobre el carbón S.

Se ha cuantificado el aumento de la velocidad de eliminación del DMZ debido a la presencia de estos carbones durante el proceso de ozonización. Para ello, la velocidad de eliminación total del DMZ en presencia de carbón activado ($-r_{total}$) se puede definir como la suma de la velocidad de adsorción ($-r_{ads}$), calculada en ausencia de ozono, la velocidad de reacción homogénea ($-r_{homo}$), calculada en ausencia de carbón activado, y la velocidad de reacción heterogénea ($-r_{hetero}$), debido exclusivamente a la presencia de carbón activado en el sistema. De este modo, la velocidad total de reacción puede ser expresada matemáticamente como:

$$(-r_{total}) = (-r_{ads}) + (-r_{homo}) + (-r_{hetero}) \quad (IV.4)$$

Por lo tanto, la velocidad de reacción heterogénea puede expresarse mediante la siguiente ecuación [53]:

$$(-r_{hetero}) = \left(-\frac{dC_M}{dt} \right)_{hetero} = k_{hetero} C_M C_{O_3} \quad (IV.5)$$

donde, k_{hetero} representa la constante de reacción heterogénea cuando el carbón activado cataliza la reacción y, C_{O_3} y C_M representan las concentraciones de ozono y DMZ, respectivamente, durante el proceso de ozonización del DMZ. Los valores de ($-r_{hetero}$) y k_{hetero} se obtienen a partir de la Figura IV.11 y Ecuaciones IV.4-5. Así, los valores obtenidos para k_{hetero} son 233, 250 y 223 $M^{-1}s^{-1}$ para los carbones activados S, M y C, respectivamente. Estos resultados indican que la capacidad de estos tres carbones activados para incrementar la transformación del O_3 en radicales $HO\cdot$ es muy similar, lo que podría deberse al hecho de que todos ellos tienen carácter básico (Tabla II.5), y, de acuerdo con los resultados obtenidos en trabajos previos del Grupo de Investigación donde se ha desarrollado esta Tesis [25-27], este parámetro es el más influyente en dicho proceso.

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 DMZ en presencia del carbón S. Comparando los datos de la Figura IV.12 con los de la Figura IV.5b, se puede observar que, además del incremento en la velocidad de oxidación del contaminante observado en la 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 del DMZ, los cuales tienen menor tamaño que el nitroimidazol original y, principalmente, ii) su capacidad para transformar el ozono disuelto en $\text{HO}\cdot$, 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 [27].

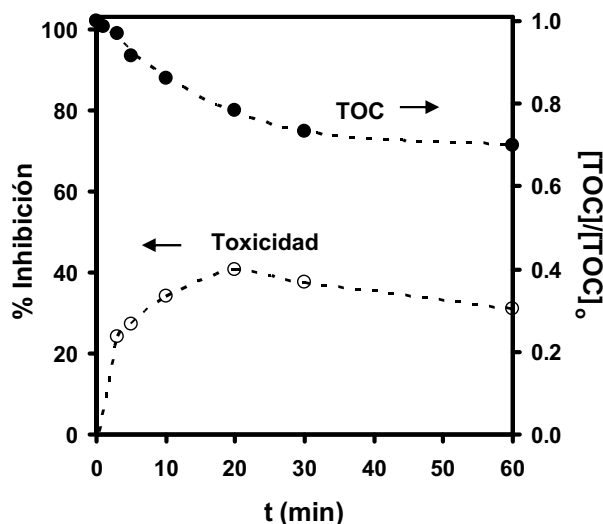


Figura IV.12. Evolución de la toxicidad (○) y de la concentración relativa de carbono orgánico total (●) de DMZ durante el tiempo de ozonización en presencia de carbón activado S; pH= 6; $[\text{DMZ}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{carbón activado}] = 250 \text{ mg/L}$; $T = 298 \text{ K}$

Con objeto de analizar la aplicabilidad del sistema $\text{O}_3/\text{carbón activado}$ en aguas reales, se han llevado a cabo experiencias de ozonización en aguas superficiales, subterráneas y residuales. En la Figura IV.13 se presentan los resultados obtenidos durante el proceso de ozonización de MNZ en presencia y ausencia de carbón activado S para los cuatro tipos de aguas con diferente composición química (agua ultrapura, superficial, subterránea y residual). Se ha elegido el MNZ para llevar a cabo este estudio porque es el nitroimidazol que se encuentra con más frecuencia en las aguas. La caracterización química de estas aguas se presenta en la Tabla III.4 del Capítulo anterior; así, las aguas residuales se caracterizan por presentar una alta concentración de TOC, mientras que las aguas superficiales y subterráneas presentan elevados valores de pH y alcalinidad, respectivamente.

Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de degradación de MNZ se reduce considerablemente al llevar a cabo el proceso de ozonización en agua reales, especialmente para el caso de aguas residuales. La reducción observada en el caso de las aguas residuales se debe principalmente a la gran concentración de materia orgánica disuelta que compite con el MNZ por el ozono presente en la disolución [28] e incrementa la capacidad inhibitoria de radicales $\text{HO}\cdot$. La capacidad inhibitoria de radicales $\text{HO}\cdot$ se ha calculado para cada tipo de agua según la Ecuación IV.6:

$$r_{\text{HO}\cdot} = k_{\text{O}_3} [\text{O}_3] + k_{\text{TOC}} [\text{TOC}] + k_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] + k_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{IV.6})$$

donde, $k_{\text{O}_3} = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{TOC}} = 25 \cdot 10^3 (\text{mg/L})^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{HCO}_3^-} = 8.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_{\text{CO}_3^{2-}} = 3.9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, y $[\text{O}_3]$, $[\text{TOC}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$ son las concentraciones iniciales de estas especies en el sistema [42,43].

Los valores de la capacidad inhibitoria obtenidos son $2.29 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $8.28 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $4.37 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ y $1.04 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ para el agua residual, subterránea, superficial y ultrapura, respectivamente. Estos valores confirman que el agua residual presenta la mayor capacidad de inhibición de radicales $\text{HO}\cdot$ de las aguas estudiadas.

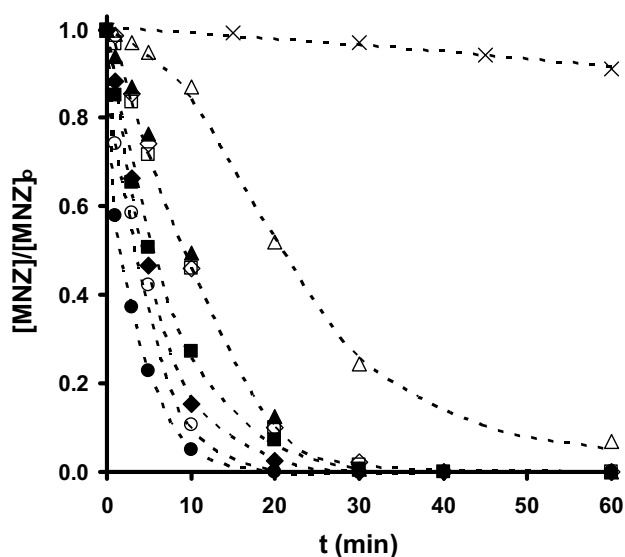


Figura IV.13. Degradación de MNZ durante la ozonización en presencia (símbolos en negro) y ausencia (símbolos en blanco) de carbón activado S. $T = 298 \text{ K}$; $[\text{MNZ}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{S}] = 500 \text{ mg/L}$; (Δ), agua residual; (\square), agua subterránea; (\diamond), agua superficial; (\circ), agua ultrapura; (\times), adsorción de MNZ sobre carbón S en agua ultrapura.

Por otro lado, los resultados de la Figura IV.13 muestran que la velocidad de eliminación de MNZ se ve potenciada en presencia de carbón activado, independientemente del tipo de agua considerada. Debido a que la cinética de adsorción de MNZ en todos los tipos de aguas estudiadas es muy lenta, el incremento en la velocidad de degradación en presencia de carbón activado será debida, principalmente, a la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ en la interacción ozono/carbón activado. Además, se debe considerar que:

- i) En el caso de las aguas subterráneas y superficiales, la neutralización del ión HCO_3^- presente en el medio por la superficie del carbón activado, reduce su capacidad atrapadora de radicales $\text{HO}\cdot$ generados en la interacción O_3 /carbón activado [27]; de hecho, el anión HCO_3^- , presente en este tipo de aguas, es uno de los compuestos químicos utilizados para determinar la concentración de grupos ácidos superficiales presentes en el carbón activado según el método de valoraciones selectivas propuesto por Boehm [54]. Los resultados obtenidos han mostrado que la presencia de carbón activado durante el proceso de ozonización produce una reducción de un 9.2% y 10.1% en la alcalinidad de las aguas superficiales y aguas subterráneas, respectivamente. Además, la reacción del radical $\text{HO}\cdot$ con los aniones carbonato y bicarbonato [55,56] se considera una importante fuente de radicales carbonato en los sistemas acuáticos [57].
- ii) En el caso de las aguas residuales, el incremento observado en la velocidad de eliminación de MNZ se ve potenciado por la adsorción de materia orgánica disuelta sobre el carbón activado. Este hecho reduce la concentración de materia orgánica en disolución, provocando un incremento de la concentración de ozono disuelto disponible para reaccionar con el MNZ [27]. Los resultados obtenidos muestran que la adición de carbón activado produce una reducción del 20 % de TOC después de una hora de contacto.

3.2. Eliminación de nitroimidazoles mediante el sistema O_3 /carbón activado en modo continuo

Con el objeto de analizar la aplicabilidad del sistema basado en el uso simultáneo de ozono y carbón activado en la eliminación de TNZ de las aguas, se han realizado los correspondientes experimentos en régimen continuo como se describe en la

Figura IV.2. Para ello, se ha analizado previamente la eficacia del sistema O_3/CAG en modo semi-continuo usando el mismo carbón activado (M) que se ha utilizado en modo continuo. Al igual que ocurre en el caso del DMZ, analizado en el apartado 3.1.4, la presencia de carbón activado durante la ozonización del TNZ incrementa la velocidad de eliminación del mismo, tal y como se puede observar en la Figura IV.14. Como se ha comentado anteriormente, debido a que el contaminante prácticamente no es adsorbido sobre el carbón activado durante el tiempo de ozonización, el incremento observado en la velocidad de eliminación del TNZ debe ser debido a la generación de radicales $HO\cdot$ en el sistema [26,27]. Para cuantificar la contribución de los radicales $HO\cdot$, generados en la interacción del O_3 con el carbón activado, se ha determinado, mediante las Ecuaciones IV.4-5, el valor de la constante de reacción heterogénea (k_{hetero}). Así, el valor obtenido de k_{hetero} es $124 M^{-1}s^{-1}$ para el carbón activado M en la eliminación de TNZ, similar a los valores de k_{hetero} recogidos en la bibliografía para otros contaminantes orgánicos [25-27].

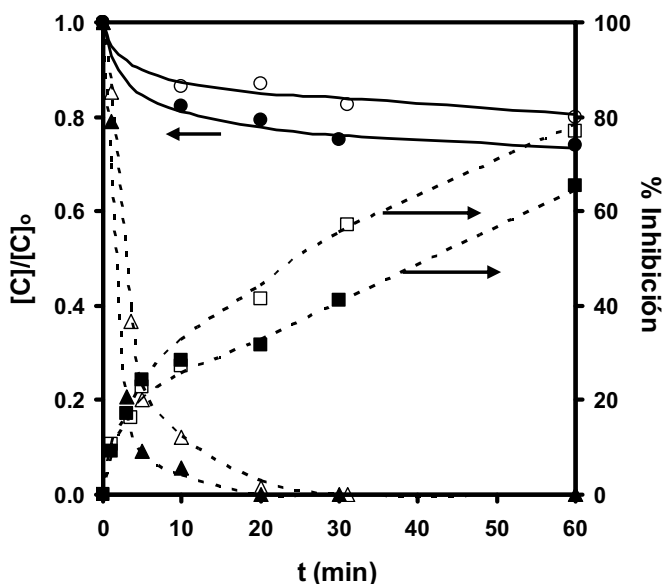


Figura IV.14. Evolución de la toxicidad (\square), de la concentración relativa de TNZ (Δ) y de carbono orgánico total (TOC) (\circ) durante la ozonización en presencia (símbolos rellenos) y ausencia (símbolos huecos) de carbón activado M; pH= 7; $[TNZ]_0 = 30$ mg/L; $[M] = 250$ mg/L; $[TOC]_0 = 10$ mg/L; T= 298 K.

En la Figura IV.14 se muestran, también, los resultados obtenidos al evaluar la toxicidad y la concentración relativa de carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo de ozonización de TNZ en presencia y ausencia del carbón M. Se puede

observar que, además del incremento en la velocidad de oxidación del contaminante, la presencia de carbón activado durante el proceso de ozonización produce una disminución en la concentración de TOC 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 oxidación del TNZ y ii) su capacidad para transformar el ozono disuelto en $\text{HO}\cdot$, con lo que el sistema depurativo se hace más eficaz potenciando la transformación de los compuestos orgánicos disueltos en CO_2 .

La Figura IV.15 y la Tabla IV.2 muestran los resultados obtenidos con el sistema O_3/CAG , operando en modo continuo, en función del tiempo de contacto entre las corrientes acuosas de O_3 y TNZ antes de penetrar en la columna de CAG (Fig. IV.2). Se observa que la eficacia del tratamiento se incrementa considerablemente a medida que disminuye el tiempo de contacto entre ambas corrientes, permitiendo tratar un volumen mucho mayor de agua contaminada comparada con el uso exclusivo de columnas de carbón activado, y reduciendo en un 75% los gramos de carbón activado requeridos por litro de agua tratada (CUR: carbon usage rate) (Tabla IV.2).

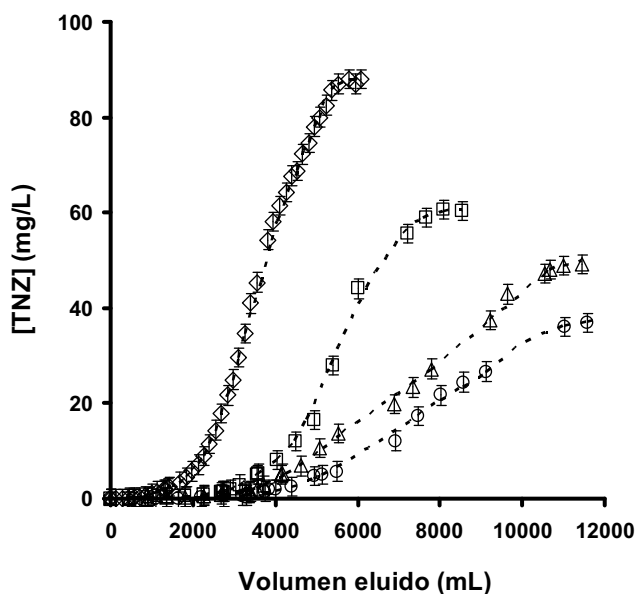


Figura IV.15. Evolución de la concentración de TNZ en el efluente durante el tratamiento con el sistema O_3/CAG , operando en modo continuo, para distintos tiempos de contacto entre las corrientes de O_3 (ac) y TNZ previo a la entrada de la columna de carbón activado M; Flujo: 5 mL/min; $T = 298 \text{ K}$; $[\text{TNZ}]_0 = 100 \text{ mg/L}$; (◻), 120s; (Δ), 60s; (○), 2s; (◊), sin O_3 .

Tabla IV.2. Valores obtenidos del sistema O₃/CAG, operando en modo continuo, en función del tiempo de contacto entre las corrientes acuosas de O₃ y TNZ previo a la entrada de la columna de carbón activado.

Tiempo de contacto (s)	V ^{a)} (mL)	CUR ^{b)} (g/L)	[O ₃] ^{c)} · 10 ⁶ (mol/L)	[O ₃] ^{d)} · 10 ⁴ (mol/L)	pH _{pzc} ^{e)}
Sin O ₃	1310	1.22	0.00	0.00	5.71
120	2900	0.79	1.25	1.03	4.12
60	3550	0.56	6.46	0.97	3.96
2	4000	0.50	20.83	0.83	3.61

- Volumen de disolución tratado para [TNZ]= 2 mg/L en el efluente.
- CUR (carbon usage rate): cantidad de carbón activado requerido por unidad de volumen de agua tratada para [TNZ]= 2 mg/L en el efluente.
- Concentración máxima de O₃ a la entrada de la columna de carbón activado.
- Consumo medio de O₃ durante el contacto entre las corrientes de O₃ y TNZ antes de entrar en la columna de carbón.
- pH del punto cero de carga del carbón activado después del tratamiento.

Es interesante destacar que, cuando la concentración de contaminante es TNZ= 2 mg/L a la salida de la columna, el valor de CUR disminuye cuando el tiempo de contacto entre las corrientes de TNZ y O₃ se reduce. Así, los resultados presentados en la Tabla IV.2 muestran que, cuando el tiempo de contacto es de 120 s, el volumen de agua tratado es de 2900 mL para una concentración de TNZ= 2 mg/L a la salida de la columna. Sin embargo, cuando el tiempo de contacto entre las dos corrientes se reduce a 2 s, el volumen de agua tratado se incrementa hasta 4000 mL, lo que supone un incremento del 205 % con respecto al sistema basado en el uso exclusivo de columnas de carbón. Estos resultados se explican teniendo en cuenta la concentración de O₃ disuelto en la corriente de entrada a la columna. Así, los resultados presentados en la Tabla IV.2 muestran que disminuyendo el tiempo de contacto entre las corrientes de O₃ y TNZ se produce un incremento significativo en la cantidad de O₃ que accede al interior de la columna de carbón. De este modo, la cantidad de O₃ que penetra en la columna es casi 20 veces mayor cuando el tiempo de contacto entre las corrientes disminuye de 120 s a 2 s. El acceso de una mayor cantidad de O₃ hacia el interior de la columna de carbón permite una mayor generación de radicales HO· durante el contacto entre el O₃ y los grupos básicos superficiales del carbón activado [26], y, en consecuencia, un incremento en la degradación del TNZ. El aumento de la acidez superficial del carbón activado a medida que crece la concentración de O₃ que accede a la columna pone de manifiesto

que el ozono ataca al carbón activado presente en la columna, creando grupos superficiales de naturaleza ácida, y reduciendo, con ello, el valor del pH_{PZC} del carbón (Tabla IV.2). Como se ha comentado anteriormente, la reacción entre el O_3 y el carbón activado ha sido estudiada previamente por Rivera-Utrilla y colaboradores [25-27], comprobando que el carbón activado va modificando su naturaleza química a medida que transcurre el proceso de ozonización, incrementando su acidez con el tiempo de reacción, lo que hace que vaya disminuyendo su capacidad para reaccionar con el O_3 y generar radicales $\text{HO}\cdot$; por ello, el carbón activado no se puede considerar como un auténtico catalizador de los procesos de ozonización de contaminantes, sino como un iniciador/promotor del mismo.

3.2.1. Influencia de la composición química del agua en el sistema O_3 /carbón activado operando en modo continuo

Con objeto de evaluar la aplicabilidad del sistema O_3 /CAG, operando en régimen continuo, se han realizado experiencias con aguas de diferente composición química. Para ello, se recolectaron y caracterizaron nuevamente muestras de aguas naturales (subterráneas y superficiales) y aguas residuales procedentes de la ETAP y la EDAR, respectivamente, suministradas por la empresa Aguas y Servicios de la Costa Tropical de Granada. Las características químicas de estas aguas se muestran en la Tabla IV.3, indicando que las aguas residuales se caracterizan por una elevada concentración de TOC y que las aguas superficiales presentan un alto valor de pH.

Tabla IV.3. Características químicas de las aguas utilizadas.

Agua	pH	TOC (mg/L)	$[\text{HCO}_3^-]$ (meq/L)
Ultrapura	6.80	0.0	0.0
Superficial	8.30	2.4	6.4
Subterránea	7.45	1.2	8.8
Residual	7.77	88.9	7.2

La Figura IV.16 y la Tabla IV.4 muestran los resultados obtenidos al usar el sistema O_3 /CAG, operando en modo continuo, en agua ultrapura, superficial, subterránea y residual. Estos resultados muestran que la eficacia de este sistema en el proceso de eliminación de TNZ se ve reducida en aguas reales, especialmente en aguas

residuales, con respecto a la eliminación en agua ultrapura. Los datos presentados en la Tabla IV.4 muestran un incremento en el volumen de disolución tratada cuando decrece el TOC de las aguas (Tabla IV.3). Así, se observa que el volumen de disolución tratado hasta alcanzar una concentración de 2 mg/L de TNZ en el efluente se reduce de 4000 mL, para el agua ultrapura a 2690 mL, 2880 mL y 1450 mL, para aguas superficiales, subterráneas y residuales, respectivamente. Este comportamiento puede ser debido a: i) que el consumo de ozono por la materia orgánica disuelta de las aguas hace disminuir la concentración de ozono disponible para la generación de HO· en la interacción O₃-CAG y ii) a la adsorción de los compuestos orgánicos disueltos en la superficie del CAG, disminuyendo la eficacia de la columna de carbón en el proceso de eliminación de TNZ. Este comportamiento está potenciado en el caso de aguas residuales debido a su alta concentración de TOC. Así, en este caso, la determinación de la concentración de O₃ a la entrada de la columna muestra que éste se consume por completo antes de penetrar hacia el interior de la columna de carbón activado, sin posibilidad de generar radicales HO· en su interacción con el carbón. Además, la baja reactividad del TNZ frente al ozono, comentada anteriormente, impide que éste sea el responsable del rápido consumo del ozono disuelto, por lo que el consumo del mismo se debe producir básicamente por reacción con la materia orgánica disuelta en el agua residual [26,31,58-61].

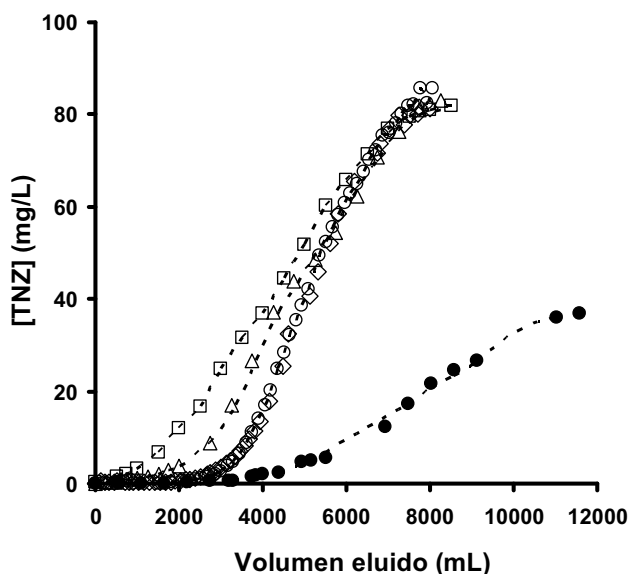


Figura IV.16. Evolución de la concentración de TNZ en el efluente durante el tratamiento con el sistema O₃/CAG, operando en modo continuo, con 2 s de contacto entre las corrientes de O₃ (ac) y TNZ. Flujo: 5 mL/min. T = 298 K; [TNZ]₀ = 100 mg/L; (●), agua ultrapura; (◊), superficial; (○), subterránea; (△), residual; (□), residual sin O₃.

Tabla IV.4. Valores obtenidos durante el tratamiento de aguas reales para [TNZ] = 2 mg/L en el efluente mediante los sistemas CAG y O₃/CAG operando en modo continuo con 2 s de contacto entre las corrientes de O_{3(ac)} y TNZ.

Agua	Sistema	V ^{a)} (mL)	TNZ _{elim.} ^{b)} (mg/g)	OC _{elim.} ^{c)} (mg/g)	CUR ^{d)} (g/L)	[O ₃] ^{e)} · 10 ⁶ (mol/L)
Ultrapura	CAG	1310	65.5	0.0	1.22	--
	O ₃ /CAG	4000	200.0	0.0	0.50	20.83
Superficial	CAG	1100	55.0	1.3	1.82	--
	O ₃ /CAG	2690	134.5	3.1	0.74	2.74
Subterránea	CAG	1080	54.0	0.6	1.85	--
	O ₃ /CAG	2880	144.0	1.7	0.69	2.60
Residual	CAG	720	36.0	32.0	2.78	--
	O ₃ /CAG	1450	72.5	64.5	1.38	0.00

a) Volumen de agua tratada.

b) Cantidad de TNZ eliminado por gramo de CAG.

c) Cantidad de carbono orgánico, procedente de la materia orgánica disuelta en las aguas, adsorbida por gramo de CAG.

d) Cantidad de carbón activado requerido por unidad de volumen de agua tratada.

e) Concentración de O₃ en la entrada de la columna de carbón activado.

Con el fin de corroborar esta hipótesis, se ha determinado la cantidad de materia orgánica de los diferentes tipos de agua que se adsorbe (OC_{elim.}) simultáneamente con el TNZ sobre el carbón activado en ambos sistemas (CAG y O₃/CAG en modo continuo) durante el tiempo de tratamiento necesario para alcanzar una concentración de TNZ de 2 mg/L en el efluente. En la Figura IV.17 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos con el agua residual. Así, como se puede observar en la Tabla IV.4, se adsorben 32.0 mg de OC de las aguas residuales por cada gramo de carbón activado en el sistema CAG y 64.5 mg OC/g de carbón en el sistema O₃/CAG. La adsorción de esta materia orgánica sobre la superficie del carbón activado reduce su capacidad para adsorber TNZ, como demuestran los resultados del sistema CAG, el cual presenta dos veces más cantidad de TNZ adsorbido en agua ultrapura que en agua residual (Tabla IV.4). Se ha observado un comportamiento similar en aguas superficiales y subterráneas (Tabla IV.4). En cambio, la cantidad de materia orgánica disuelta eliminada (OC_{elim.}) en estas aguas es muy pequeña (2-3 mg OC/g CAG)

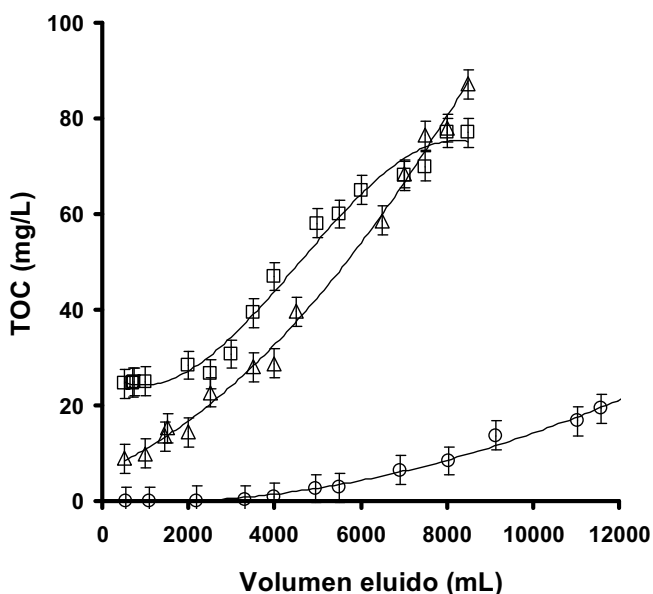


Figura IV.17. Evolución de la concentración de TOC durante el tratamiento de aguas residuales mediante el sistema O_3/CAG , operando en continuo, para 2 s de contacto entre las corrientes de $O_{3(ac)}$ y TNZ. Flujo: 5mL/min. $T = 298\text{ K}$; $[TNZ]_0 = 100\text{ mg/L}$; (Δ), Aguas residuales; (\square), Aguas residuales sin O_3 ; (\circ), Agua ultrapura.

La cantidad de TNZ eliminada de las aguas naturales difiere entre los sistemas de CAG y O_3/CAG , los cuales operan bajo condiciones experimentales idénticas excepto por la ausencia y presencia, respectivamente, del pretratamiento con ozono (Tabla IV.4). Así, por ejemplo, en el caso de aguas superficiales y subterráneas, el pretratamiento con ozono incrementa en 2.5-3 veces la cantidad de TNZ eliminado. La generación de radicales $HO\cdot$ en la interacción O_3 -CAG podría explicar, como se ha discutido anteriormente, este comportamiento. De este modo, el acceso de una mayor cantidad de O_3 hacia el interior de la columna de carbón permitirá una mayor generación de radicales $HO\cdot$ durante el contacto entre el O_3 y los grupos básicos superficiales del carbón activado [26], y, en consecuencia, un incremento en la degradación del TNZ.

En el caso de aguas residuales, la ozonización de la corriente de TNZ previa al proceso de adsorción (O_3/CAG) duplica el volumen de disolución de TNZ tratado y reduce en un 50 % la cantidad de carbón requerido con respecto al sistema basado en el uso exclusivo de CAG. Debido a la baja reactividad del TNZ frente al ozono, este hecho podría ser debido a la generación de radicales $HO\cdot$ en la interacción del ozono con la materia orgánica disuelta [31,60,61]. La reacción directa entre el ozono y la

materia orgánica disuelta es atribuida, principalmente, a la interacción entre el ozono y los anillos aromáticos presentes en las moléculas de dicha materia. De esta forma, el ozono puede ser consumido en la oxidación de la materia orgánica disuelta, o bien, en la generación del radical O_3^- . La descomposición de este radical a través de las sucesivas reacciones radicalarias provoca la generación de radicales $HO\cdot$ en el medio [60,61]. La acción del ozono sobre la materia orgánica de las aguas residuales da lugar a compuestos de degradación de menor tamaño que los compuestos originales y, por lo tanto, pueden ser adsorbidos en mayor extensión sobre la columna de carbón activado (Tabla IV.4).

Finalmente, la toxicidad de un efluente tratado por cualquier sistema de depuración de aguas es crucial para la aplicación del mismo. Por ello, en la Figura IV.18 se muestran los resultados obtenidos de la toxicidad del sistema de O_3/CAG operando en modo continuo. Como se puede observar, la toxicidad es directamente proporcional a la concentración de TNZ en el efluente, verificando que la oxidación de la materia orgánica presente en las aguas residuales no aumenta la toxicidad del sistema. Todos los resultados expuestos en este apartado ponen de manifiesto la gran efectividad que presenta este sistema, basado en el uso conjunto de ozono y una columna de carbón activado, para eliminar TNZ de las aguas naturales.

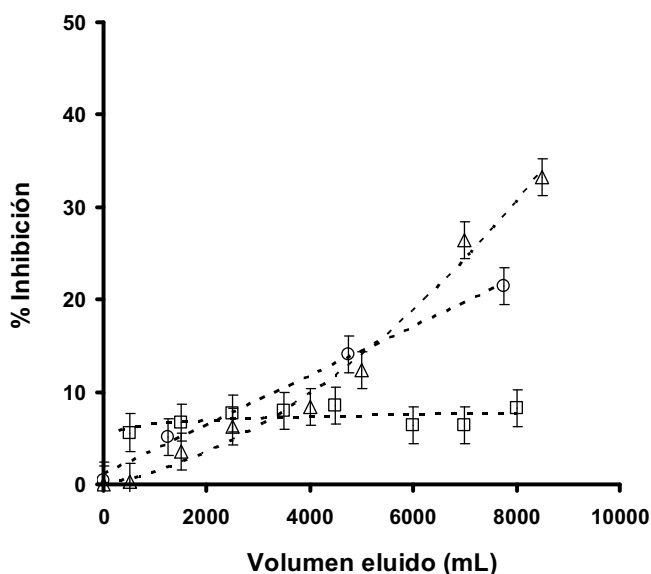


Figura IV.18. Evolución de la toxicidad durante el tratamiento de aguas residuales contaminadas con TNZ mediante el sistema O_3/CAG , operando en modo continuo, para 2 s de contacto entre las corrientes de O_3 (ac) y TNZ. Flujo: 5mL/min; T= 298 K; $[TNZ]_0 = 100$ mg/L; (○), O_3/CAG ; (△), CAG (sin O_3); (□), O_3/CAG (sin TNZ).

4. CONCLUSIONES

Las constantes de velocidad de la reacción directa del O_3 con los nitroimidazoles (k_{O_3}) muestran valores inferiores a $350 M^{-1}s^{-1}$, lo que indican una baja reactividad de estos compuestos frente al ozono, independientemente del pH del medio considerado. Sin embargo, los nitroimidazoles presentan una elevada afinidad por los radicales $HO\cdot$, obteniéndose valores del orden de $10^{10} M^{-1}s^{-1}$ para la constante de velocidad radicalaria ($k_{HO\cdot}$).

En general, el proceso de ozonización de los nitroimidazoles genera subproductos de oxidación de elevada toxicidad y baja reactividad frente al ozono. Entre los subproductos de oxidación se ha detectado la presencia de iones nitrato y 3-acetil-2-oxazolidinona, los cuales no presentan una toxicidad significativa. Los cálculos computacionales confirman el mecanismo propuesto para la reacción de ozonización del MNZ. La reducción del TOC durante el proceso de ozonización de los nitroimidazoles alcanza valores comprendidos entre 10% y 20% del valor inicial, lo que indica que el ozono no tiene el suficiente poder oxidante para mineralizar completamente a los nitroimidazoles.

La presencia de carbón activado durante el proceso de ozonización de los nitroimidazoles produce: i) un incremento en la velocidad de eliminación de los mismos, ii) una reducción en la toxicidad de los subproductos de degradación y iii) una reducción en la concentración de materia orgánica disuelta, con valores próximos al 30% de la inicial. El sistema O_3 /carbón activado muestra, también, una gran eficiencia en la eliminación de nitroimidazoles cuando éstos se encuentran presentes en aguas reales (superficiales, subterráneas y residuales).

El estudio del sistema O_3 /carbón activado, operando en modo continuo, para la eliminación de Tinidazol muestra que la acción del O_3 mejora considerablemente el rendimiento de la columna de carbón, incrementando el volumen de agua tratada. Se ha observado que, a pequeños tiempos de contacto entre las corrientes de O_3 y TNZ, se incrementa la eficacia del sistema, permitiendo tratar un volumen de disolución de TNZ mucho mayor comparado con el uso de columnas de carbón exclusivamente, y reduciendo, en un 75 %, la cantidad de carbón activado requerido por unidad de volumen de agua tratada.

La eficacia del sistema O_3 /carbón activado, operando en modo continuo, para la eliminación de TNZ se ve reducida en aguas reales, especialmente en aguas residuales, con respecto a la eliminación en agua ultrapura. Los resultados obtenidos muestran un incremento en el volumen de disolución tratada cuando decrece el carbono orgánico disuelto presente en las aguas. Este comportamiento puede ser debido a: i) que el consumo de ozono por la materia orgánica disuelta de las aguas hace disminuir la concentración de ozono disponible para la generación de $HO\cdot$ en la interacción O_3 -CAG y ii) la adsorción de la materia orgánica disuelta en la superficie del CAG, disminuyendo la eficacia de la columna de carbón en el proceso de eliminación de TNZ. Este comportamiento está potenciado en el caso de aguas residuales debido a su alta concentración de TOC.

La cantidad de TNZ eliminada de las aguas naturales difiere entre los sistemas CAG y O_3 /CAG, los cuales operan bajo condiciones experimentales idénticas excepto por la ausencia y presencia de ozono, respectivamente. Así, por ejemplo, en el caso de aguas superficiales y subterráneas, la presencia de ozono incrementa en 2.5-3 veces la cantidad de TNZ eliminado. En el caso de las aguas residuales, la ozonización de la corriente de TNZ previa al proceso de adsorción (O_3 /CAG) duplica el volumen de disolución de TNZ tratado y reduce en un 50 % la cantidad de carbón requerido con respecto al sistema basado en el uso exclusivo de CAG.

Los resultados de toxicidad de las aguas obtenidos durante la eliminación de TNZ mediante el sistema de O_3 /CAG, operando en modo continuo, muestran que esta toxicidad es directamente proporcional a la concentración de TNZ en el efluente, verificando que la oxidación de la materia orgánica presente en las aguas residuales no aumenta la toxicidad del sistema.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Zwiener, F.H. Frimmel. Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water. *Water Research*. 34, 1881 (2000).
- [2] T.A. Ternes, J. Stüber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser. Ozonation: A Tool for Removal of Pharmaceuticals, Contrast Media and Musk Fragrances from Wastewater? *Water Research*. 37, 1976 (2003).
- [3] M. Petrović, S. Gonzalez, D. Barceló. Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 22, 685 (2003).
- [4] M.M. Huber, S. Canonica, G.Y. Park, U. Von Gunten. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science and Technology*. 37, 1016 (2003).
- [5] I.A. Balcioglu, M. Otker. Treatment of Pharmaceutical Wastewater Containing Antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 Processes. *Chemosphere*. 50, 85 (2003).
- [6] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, A. Radovnikovic. Ozonation and H_2O_2/UV Treatment of Clofibrac Acid in Water: A Kinetic Investigation. *Journal of Hazardous Materials*. 103, 233 (2003).
- [7] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. D'Ischia. Advanced Oxidation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac with UV/H_2O_2 and Ozone. *Water Research*. 38, 414 (2004).
- [8] M.M. Huber, A. Göbel, A. Joss, N. Hermann, D. Löffler, C.S. McArdell, A. Ried, H. Siegrist, T.A. Ternes, U. Von Gunten. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science and Technology*. 39, 4290 (2005).
- [9] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus. Antibiotic Removal from Wastewaters: The Ozonation of Amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*. 122, 243 (2005).
- [10] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, M. Gamal El-Din. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*. 28, 353 (2006).
- [11] U. von Gunten, M.L. Janex-Habibi, T.A. Ternes, L. Weber. Removal of PPCP during Drinking Water Treatment. In: *Human Pharmaceuticals, Hormones, and Fragrances. the Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*, T.A. Ternes, A. Joss (Eds.), IWA Publishing, London, Seattle, 293 (2006).
- [12] S. Baumgarten, H.F. Schröder, C. Charwath, M. Lange, S. Beier, J. Pinnekamp. Evaluation of Advanced Treatment Technologies for the Elimination of Pharmaceutical Compounds. *Water Science and Technology*. 56, 1 (2007).
- [13] R.F. Dantas, M. Canterino, R. Marotta, C. Sans, S. Esplugas, R. Andreozzi. Bezafibrate Removal by Means of Ozonation: Primary Intermediates, Kinetics, and Toxicity Assessment. *Water Research*. 41, 2525 (2007).
- [14] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti. Ozonation and Advanced Oxidation Technologies to Remove Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water Effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 631 (2007).
- [15] N. Nakada, H. Shinohara, A. Murata, K. Kiri, S. Managaki, N. Sato, H. Takada. Removal of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs) during Sand Filtration and Ozonation at a Municipal Sewage Treatment Plant. *Water Research*. 41, 4373 (2007).

- [16] F.J. Beltrán, A. Aguinaco, J.F. García-Araya, A. Oropesa. Ozone and Photocatalytic Processes to Remove the Antibiotic Sulfamethoxazole from Water. *Water Research*. 42, 3799 (2008).
- [17] K. Ikehata, M.G. El-Din, S.A. Snyder. Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering*. 30, 21 (2008).
- [18] I.H. Kim, H. Tanaka, T. Iwasaki, T. Takubo, T. Morioka, Y. Kato. Classification of the Degradability of 30 Pharmaceuticals in Water with Ozone, UV and H₂O₂. *Water Science and Technology*. 57, 195 (2008).
- [19] T. Okuda, Y. Kobayashi, R. Nagao, N. Yamashita, H. Tanaka, S. Tanaka, S. Fujii, C. Konishi, I. Houwa. Removal Efficiency of 66 Pharmaceuticals during Wastewater Treatment Process in Japan. *Water Science and Technology*. 57, 65 (2008).
- [20] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdígón-Melón, M. Mezcua, M.D. Hernando, P. Letón, E. García-Calvo, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba. Removal of Pharmaceuticals and Kinetics of Mineralization by O₃/H₂O₂ in a Biotreated Municipal Wastewater. *Water Research*. 42, 3719 (2008).
- [21] M.M. Sein, M. Zedda, J. Tuerk, T.C. Schmidt, A. Golloch, C. Von Sonntag. Oxidation of Diclofenac with Ozone in Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology*. 42, 6656 (2008).
- [22] W. Song, W.J. Cooper, S.P. Mezyk, J. Greaves, B.M. Peake. Free Radical Destruction of β -Blockers in Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology*. 42, 1256 (2008).
- [23] M.O. Uslu, I.A. Balcioglu. Ozonation of Animal Wastes Containing Oxytetracycline. *Ozone: Science and Engineering*. 30, 290 (2008).
- [24] U. Jans, J. Hoigné. Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals. *Ozone: Science and Engineering*. 20, 67 (1998).
- [25] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo. Ozonation of 1,3,6-Naphthalenetrisulphonic Acid Catalysed by Activated Carbon in Aqueous Phase. *Applied Catalysis B: Environmental*. 39, 319 (2002).
- [26] M. Sánchez-Polo, U. von Gunten, J. Rivera-Utrilla. Efficiency of Activated Carbon to Transform Ozone into OH Radicals: Influence of Operational Parameters. *Water Research*. 39, 3189 (2005).
- [27] M. Sánchez-Polo, E. Salhi, J. Rivera-Utrilla, U. Von Gunten. Combination of Ozone with Activated Carbon as an Alternative to Conventional Advanced Oxidation Processes. *Ozone: Science and Engineering*. 28, 237 (2006).
- [28] J. Hoigné, H. Bader. Ozonation of Water: Oxidation Competition Values of Different Types of Waters used in Switzerland. *Ozone: Science and Engineering*. 1, 357 (1979).
- [29] C.C.D. Yao, W.R. Haag. Rate Constants for Direct Reactions of Ozone with several Drinking Water Contaminants. *Water Research*. 25, 761 (1991).
- [30] W.R. Haag, C.C. David Yao. Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with several Drinking Water Contaminants. *Environmental Science and Technology*. 26, 1005 (1992).
- [31] U. Von Gunten. Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation. *Water Research*. 37, 1443 (2003).
- [32] H. Bader, J. Hoigné. Determination of Ozone in Water by the Indigo Method. *Water Research*. 15, 449 (1981).

[33] ISO 11348-2. 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).

[34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Gaussian 03, Revision B.04. (2003).

[35] A.D. Becke. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*. 38, 3098 (1988).

[36] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*. 37, 785 (1988).

[37] A.D. Becke. Density-Functional Thermochemistry. III. the Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*. 98, 5648 (1993).

[38] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics*. 72, 650 (1980).

[39] A.D. McLean, G.S. Chandler. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11-18. *The Journal of Chemical Physics*. 72, 5639 (1980).

[40] J. Staehelin, J. Hoigné. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*. 16, 676 (1982).

[41] J. Hoigné, H. Bader. The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions. *Water Research*. 10, 377 (1976).

[42] J. Hoigné, H. Bader. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. I. Non-Dissociating Organic Compounds. *Water Research*. 17, 173 (1983).

[43] J. Hoigné, H. Bader. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. II. Dissociating Organic Compounds. *Water Research*. 17, 185 (1983).

[44] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17, 513 (1988).

[45] C. Kashima, T. Maruyama, H. Arao. Ozonolysis of Azoles and its Application to the Organic Synthesis. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi/Journal of Synthetic Organic Chemistry*. 54, 132 (1996).

[46] K. Fukui. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*. 218, 747 (1982).

[47] A.H. Pakiari, F. Nazari. New Suggestion for Electronic Structure of the Ground State of Ozone. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 640, 109 (2003).

[48] R. Criegee. Mechanism of Ozonolysis. *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 14, 745 (1975).

- [49] F.L. Greenwood, L.J. Durham. Ozonolysis. XI. Kinetic Studies on the Conversion of the Molozonide into Ozonolysis Products. *Journal of Organic Chemistry*. 34, 3363 (1969).
- [50] D.J. Diekema, R.N. Jones. Oxazolidinone Antibiotics. *Lancet*. 358, 1975 (2001).
- [51] R.C. Moellering Jr. Linezolid: The First Oxazolidinone Antimicrobial. *Annals of Internal Medicine*. 138, 135 (2003).
- [52] C.A. Zaror. Enhanced Oxidation of Toxic Effluents using Simultaneous Ozonation and Activated Carbon Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 70, 21 (1997).
- [53] M. Sánchez-Polo, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla. Kinetics of 1,3,6-Naphthalenetrisulphonic Acid Ozonation in Presence of Activated Carbon. *Carbon*. 43, 962 (2005).
- [54] H.P. Boehm. Chemical Identification of Surface Groups. In: *Advances in Catalysis*, D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), Academic Press, New York, 179-274 (1966).
- [55] D. Behar, G. Czapski, I. Duchovny. Carbonate Radical in Flash Photolysis and Pulse Radiolysis of Aqueous Carbonate Solutions. *Journal of Physical Chemistry*. 74, 2206 (1970).
- [56] G.V. Buxton, A.J. Elliot. Rate Constant for Reaction of Hydroxyl Radicals with Bicarbonate Ions. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part. 27*, 241 (1986).
- [57] R.A. Larson, R.G. Zepp. Environmental Chemistry. Reactivity of the Carbonate Radical with Aniline Derivatives. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 7, (1988).
- [58] G. Carlson, J. Silverstein. Effect of Ozonation on Sorption of Natural Organic Matter by Biofilm. *Water Research*. 31, 2467 (1997).
- [59] S.D. Richardson, A.D. Thruston Jr., T.V. Caughran, P.H. Chen, T.W. Collette, T.L. Floyd, K.M. Schenck, B.W. Lykins Jr., G.R. Sun, G. Majetich. Identification of New Ozone Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environmental Science and Technology*. 33, 3368 (1999).
- [60] M.O. Buffle, J. Schumacher, E. Salhi, M. Jekel, U. von Gunten. Measurement of the Initial Phase of Ozone Decomposition in Water and Wastewater by Means of a Continuous Quench-Flow System: Application to Disinfection and Pharmaceutical Oxidation. *Water Research*. 40, 1884 (2006).
- [61] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, J.D. Méndez-Díaz, M.A. Ferro-García, M.I. Bautista-Toledo. Behavior of Two Different Constituents of Natural Organic Matter in the Removal of Sodium Dodecylbenzenesulfonate by O₃ and O₃-Based Advanced Oxidation Processes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 325, 432 (2008).

ANEXO

CAPÍTULO IV. ELIMINACIÓN DE NITROIMIDAZOLES DE LAS AGUAS MEDIANTE SISTEMAS BASADOS EN EL USO DEL OZONO

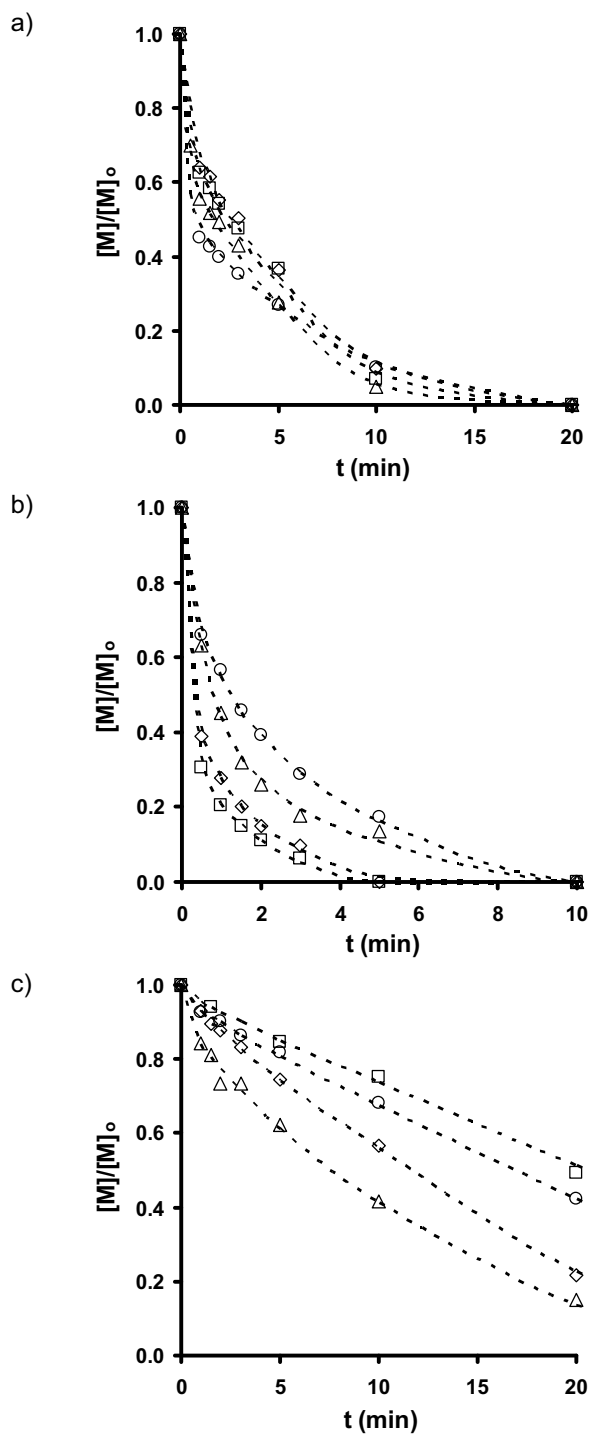


Figura AIV.1. Oxidación de los nitroimidazoles durante la ozonización. $[\text{Nitroimidazo}]_0 = 10 \text{ mg/L}$. a) $\text{pH} = 4$, b) $\text{pH} = 7$, c) $\text{pH} = 10$; $[t\text{-BuOH}] = 0.1 \text{ M}$. $T = 298 \text{ K}$. (\diamond), MNZ; (\square), DMZ; (\triangle), TNZ; (\circ), RNZ.

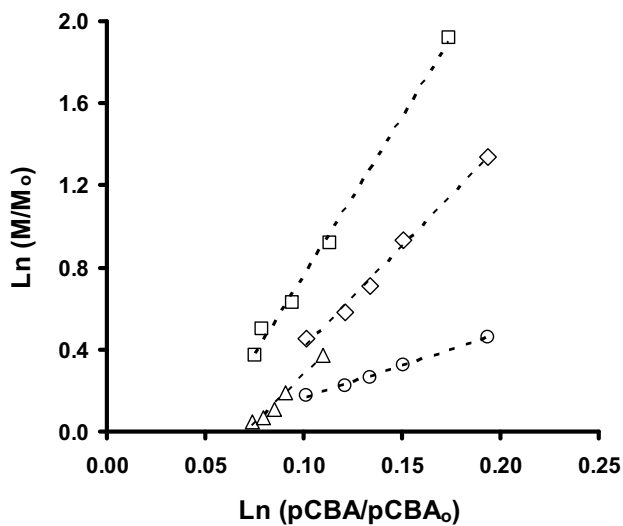


Figura AIV.2. Determinación de la constante de reacción radicalaria (k_{H_2O}). pH= 9; T 298 K; [nitroimidazol]₀= $7 \cdot 10^{-5}$ M; [pCBA]₀= $7.25 \cdot 10^{-5}$ M; (◇), MNZ; (□), DMZ; (△), TNZ; (○), RNZ.

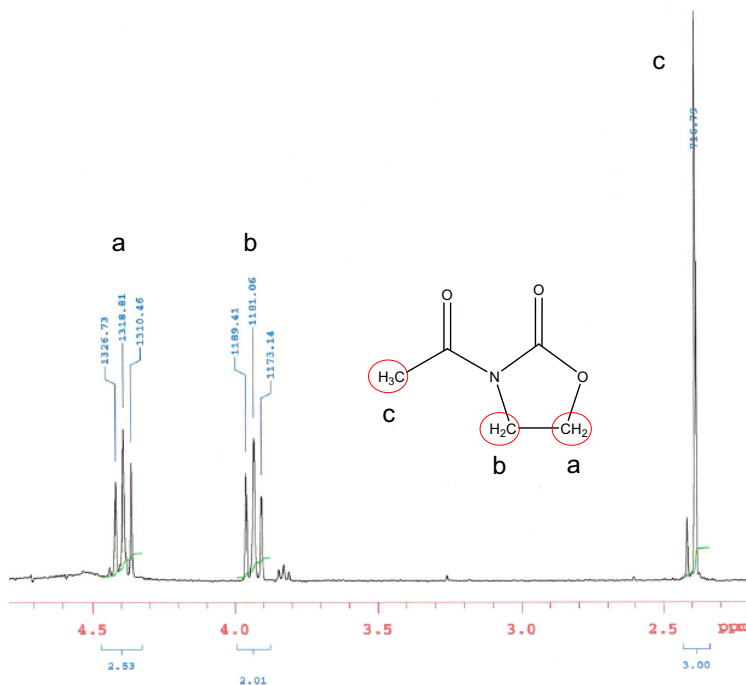


Figura AIV.3. RMN-H del subproducto 3-acetil-2-oxazolidinona identificado durante la ozonización del MNZ.

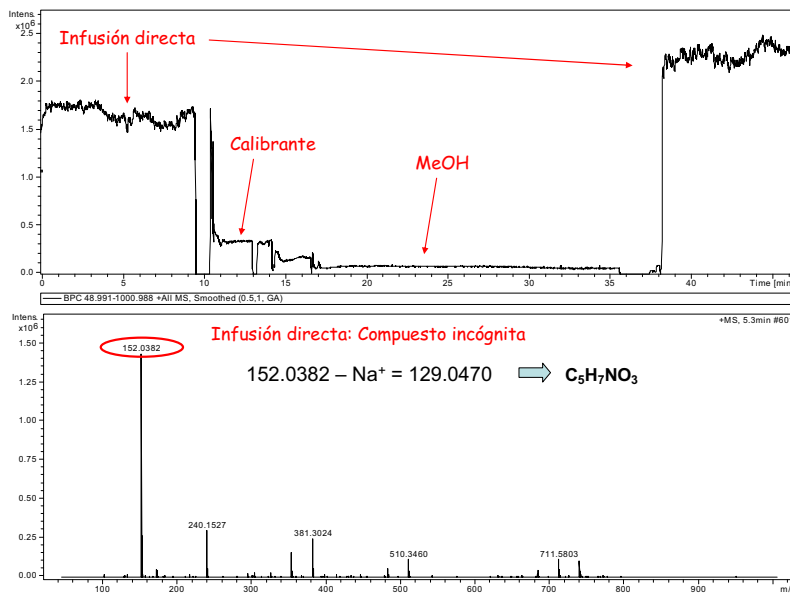


Figura AIV.4. Resultados obtenidos mediante ESI-TOF-MS para la determinación de la 3-acetil-2-oxazolidinona.

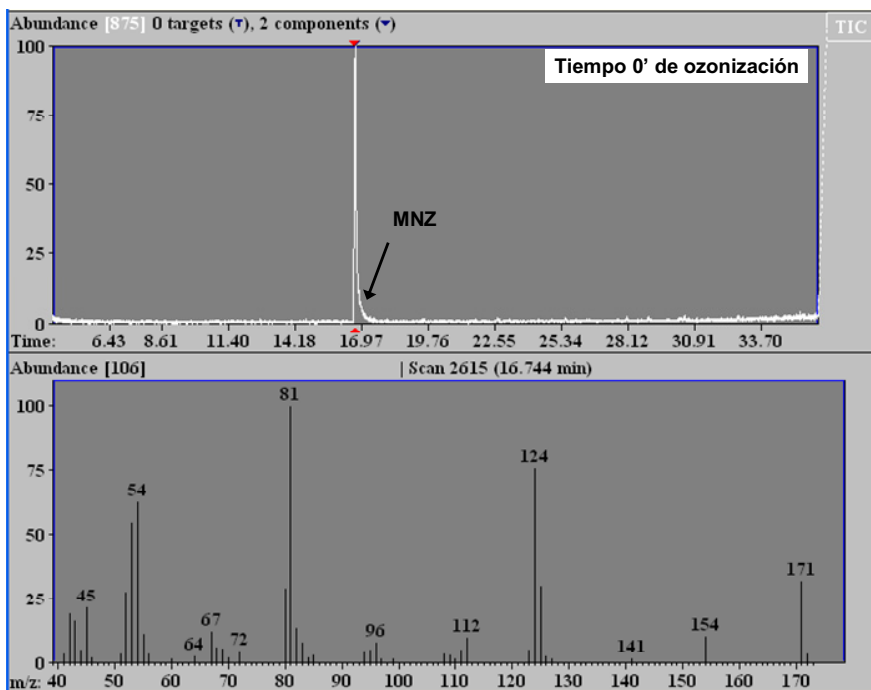


Figura AIV.5. Cromatograma y espectro de masas obtenido del GC-MS al inicio de la ozonización del MNZ.

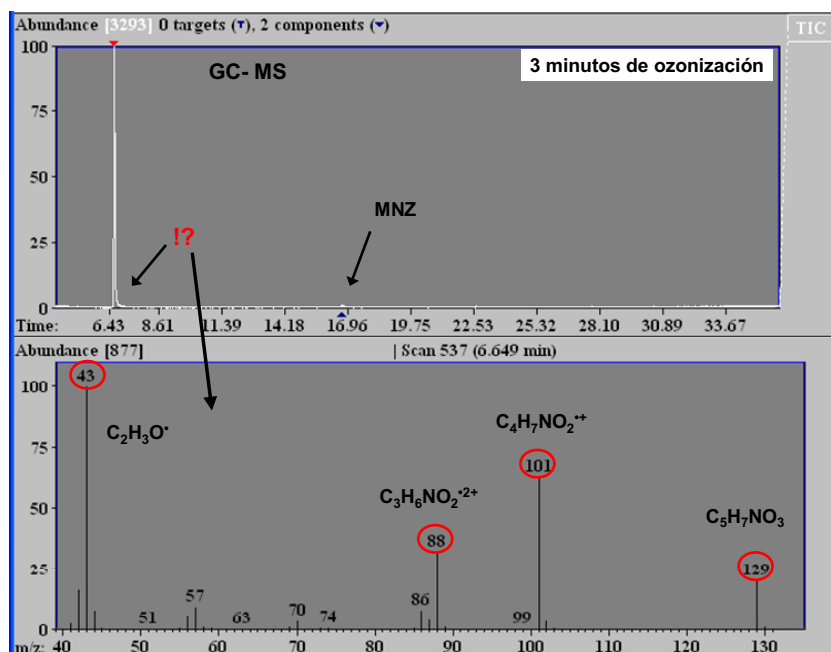


Figura AIV.6. Cromatograma y espectro de masas del compuesto incógnita obtenido del GC-MS a los 3 min. de ozonización del MNZ.

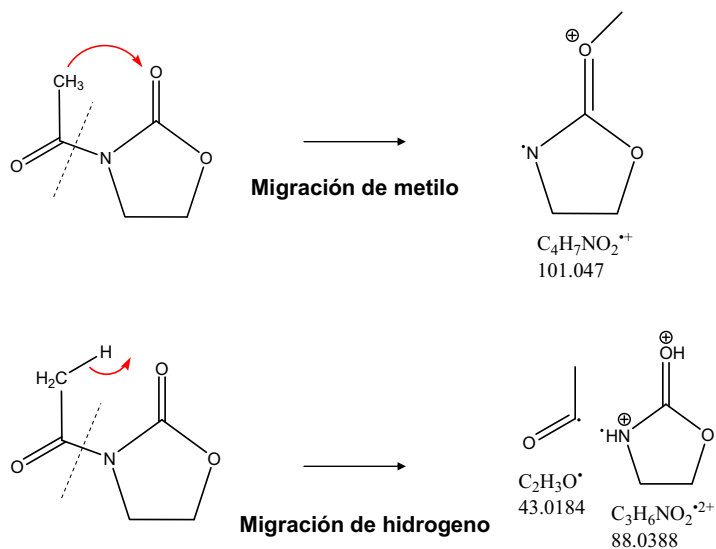


Figura AIV.7. Fragmentos de la 3-acetil-2-oxazolidinona producidos en el GC-MS. Explicación del espectro de masas de la Figura AIV.6.

Tabla AIV.1. Energías (ΔE), entalpías (ΔH) y energía libre (ΔG) calculadas para las especies involucradas en la transformación 1 \rightarrow 9, referidas a la suma de 1 + O₃ como energía cero.

Sistema	ΔE (kcal·mol ⁻¹)	ΔH (kcal·mol ⁻¹)	ΔG (kcal·mol ⁻¹)	Frecuencia imaginaria (cm ⁻¹)
1 + O ₃	0.0	0.0	0.0	–
1-TS	+1.6	+2.0	+15.4	311 <i>i</i>
2	-38.6	-36.9	-23.4	–
2-TS1	-34.7	-34.2	-20.4	246 <i>i</i>
2-inter(a)	-77.4	-76.1	-63.1	–
2-inter(b)	-74.8	-73.2	-60.1	–
2-TS2	-65.2	-64.3	-50.1	351 <i>i</i>
3	-77.1	-74.7	-60.5	–
3-TS	-51.3	-52.1	-38.7	301 <i>i</i>
6	-187.2	-186.6	-187.2	–
6-TS1	-137.2	-140.0	-138.5	985 <i>i</i>
6-inter	-171.1	-170.6	-169.4	–
6-TS2	-146.2	-147.1	-146.7	241 <i>i</i>
7	-186.6	-185.6	-185.8	–
7-TS	-150.0	-152.4	-153.0	1710 <i>i</i>
8	-200.0	-200.2	-211.1	–
8-TS1	-165.2	-165.2	-165.0	435 <i>i</i>
8-inter	-208.1	-205.6	-204.7	–
8-TS2	-171.5	-172.4	-172.3	1660 <i>i</i>
9	-214.6	-214.6	-226.7	–

CAPÍTULO V

**ELIMINACIÓN DE
NITROIMIDAZOLES DE LAS AGUAS
MEDIANTE EL USO DE RADIACIÓN
ULTRAVIOLETA**

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de radiación UV como sistema de desinfección, tanto de aguas destinadas a consumo humano como de aguas residuales, es muy frecuente en la actualidad. Además, debido a la creciente contaminación química de las aguas, recientemente se ha comenzado a contemplar la radiación UV [1] como una tecnología en crecimiento para la eliminación de microcontaminantes orgánicos, destacando su elevada efectividad para eliminar algunos plaguicidas y fármacos de las aguas [2,3].

Recientemente, se han realizado avances significativos en la comprensión de los procesos fotoquímicos que sufren los contaminantes orgánicos y, en concreto, los fármacos en el medio acuático [4-6]; sin embargo, los datos sobre su transformación fotoquímica son todavía escasos [7]. La mayoría de los fármacos se muestran fotoactivos, es decir, dispuestos a absorber luz. 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 UV-vis (fotólisis directa) o de reaccionar con especies fotosensibilizadoras capaces de inducir la fotodegradación de los fármacos en aguas naturales (fotólisis indirecta).

Durante la fotólisis directa, la absorción de fotones da lugar a compuestos con estados electrónicos excitados que son susceptibles de sufrir una transformación química. En cambio, la fotólisis indirecta o sensibilizada conduce a la transformación de los contaminantes a través de transferencia de energía o reacciones químicas con especies transitorias formadas por la presencia de luz, tales como los radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) y estados excitados triplete de la materia orgánica natural ($^3\text{MON}^*$) [8-12]. De este modo, mientras que la efectividad de la fotooxidación directa está gobernada por el espectro de absorción de los contaminantes y el rendimiento cuántico del proceso (Φ), el mecanismo dominante en la fotólisis indirecta es la reacción entre los radicales $\text{HO}\cdot$ y el microcontaminante considerado. Así, por ejemplo, la adición de H_2O_2 durante el proceso de fotooxidación acelera la velocidad de eliminación de los microcontaminantes, requiriéndose dosis menores de radiación UV que en la fotooxidación directa [13]; este hecho se debe a la generación de radicales altamente reactivos en el proceso de descomposición del H_2O_2 [14].

Las moléculas capaces de absorber los fotones de luz de forma eficaz alcanzan estados electrónicos excitados, mostrándose inestables y sufriendo reacciones fotoquímicas durante la desactivación de dichos estados excitados. La diferencia entre un fotosensibilizador y un fotoiniciador está en la forma en que se desactiva una vez alcanzado el estado electrónico excitado. Cuando la inestabilidad del estado excitado provoca la ruptura homolítica de los enlaces de la propia molécula, dando lugar a radicales libres, estamos ante un fotoiniciador de radicales. Comúnmente, los fotoiniciadores más empleados y eficientes son básicamente peróxidos. En cambio, se trata de un fotosensibilizador cuando la molécula, en estado excitado, le transfiere su energía a otra molécula adyacente, volviendo a su estado fundamental. Aunque los peróxidos suelen ser más eficaces a la hora de degradar los contaminantes, éstos se descomponen rápidamente bajo la acción de la luz UV y no actúan como catalizadores, siendo el caso de los fotoiniciadores. Por lo tanto, se conoce como fotosensibilización [12,15,16] el proceso por el cual se produce una alteración química o física en una molécula como resultado de la absorción inicial de radiación de otra molécula llamada fotosensibilizador [17]. Desde el punto de vista de los mecanismos fotoquímicos, el término se limita a los casos en que el fotosensibilizador no se consume en la reacción.

Los mecanismos responsables de las fotooxidaciones sensibilizadas se clasifican en dos categorías denominadas reacciones fotoquímicas de Tipo I y Tipo II [18,19]. La clasificación del mecanismo fotoquímico va a depender de la primera molécula con la que interacciona el fotosensibilizador y del tipo de transferencia que se produce:

- Tipo I: El fotosensibilizador, una vez excitado electrónicamente mediante luz UV-vis, reacciona con especies moleculares o con moléculas de disolvente para producir radicales libres mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno o por transferencia de un electrón. Estos radicales pueden reaccionar, a su vez, con los contaminantes en disolución o con las moléculas de oxígeno para dar lugar al radical anión superóxido ($O_2^{\cdot-}$). En la Figura V.1 se muestra un esquema resumido del mecanismo de reacción de los fotosensibilizadores de Tipo I.

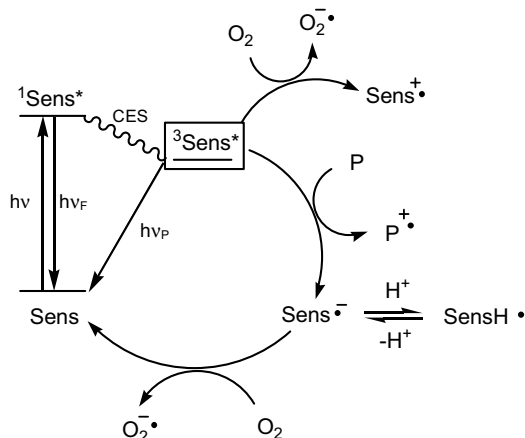


Figura V.1. Mecanismo de reacción de los fotosensibilizadores de Tipo I.

- Tipo II: El fotosensibilizador, una vez excitado electrónicamente ($^3\text{Sens}^*$) mediante luz UV-vis, reacciona con una molécula de oxígeno produciendo oxígeno molecular singlete ($^1\text{O}_2$) mediante transferencia de energía [20] (Fig. V.2). La molécula de oxígeno singlete reacciona rápidamente con los contaminantes para dar lugar a productos oxidados.

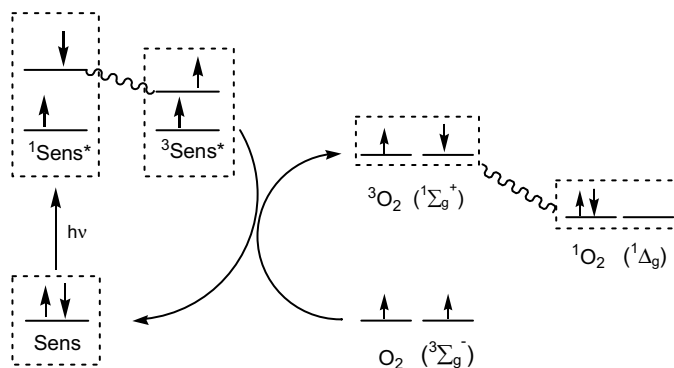


Figura V.2. Mecanismo de reacción de los fotosensibilizadores de Tipo II.

Los fotosensibilizadores de Tipo II son característicos de las reacciones fotoquímicas que se producen en la naturaleza. Estos fotosensibilizadores absorben la radiación solar para dar transiciones electrónicas del tipo π,π^* que pueden ser naturales (clorofilas, flavinas, pigmentos, porfirinas, etc.) o artificiales, en su mayoría, colorantes (azul de metileno, rosa de bengala, etc.).

El mecanismo de reacción de una fotooxidación sensibilizada depende de la naturaleza del sensibilizador y del contaminante, así como de las condiciones de reacción (tipo de disolvente, energía de la fuente de irradiación y concentraciones de contaminante, oxígeno disuelto y sensibilizador). En la mayoría de los casos, la fotooxidación sensibilizada sigue diferentes mecanismos simultáneamente.

Una amplia revisión bibliográfica acerca de la aplicación de la radiación UV en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas se ha presentado en el Capítulo 1 (Introducción) de la presente Tesis Doctoral, detectándose que existe mucho desconocimiento acerca de: i) el mecanismo implicado, ii) la influencia de las diferentes variables operacionales en el proceso de fotooxidación de contaminantes aromáticos y iii) el papel que desempeña en este proceso la matriz química del agua y, en concreto, la materia orgánica disuelta.

El objetivo del presente Capítulo es analizar la eficiencia de la radiación UV en la fotodegradación directa e indirecta de los nitroimidazoles. Para ello, se ha realizado un estudio cinético del proceso determinando el rendimiento cuántico del proceso. Además, se ha analizado la influencia de las distintas variables operacionales (concentración inicial de antibiótico, pH, presencia de los componentes de la materia orgánica natural, presencia de fotosensibilizadores, presencia de fotoiniciadores de radicales y composición química del agua), así como la evolución de la concentración del carbono orgánico total y la toxicidad del sistema durante la fotodegradación de los nitroimidazoles.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

Todos los reactivos químicos utilizados (ácido fosfórico, hidróxido sódico, peróxido de hidrógeno, atrazina, ácido gálico, ácido tánico, ácido húmico, duroquinona (DQ), tetrahidroquinona (THQ), tetracloro-1,4-benzoquinona (TCBQ), 4-carboxi-benzofenona (CBF), 2,4-dihidroxibenzofenona (2,4-DHBF), 4-hidroxibenzofenona (HBF), 4,4'-dihidroxibenzofenona (4,4'-DHBF), acetonitrilo, acetato amónico y nitroimidazoles) fueron reactivos de grado analítico de alta pureza suministrados por Sigma-Aldrich. El agua ultrapura se ha obtenido de un equipo Milli-Q® (Millipore).

Las características y propiedades de los nitroimidazoles, así como la estructura química de los mismos, se presentaron en la Tabla II.1 y Figura II.1, respectivamente, del Capítulo 2.

2.2. Dispositivo experimental de irradiación UV

El sistema experimental donde se ha realizado la fotodegradación de los nitroimidazoles consiste en un fotorreactor diseñado por el grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo este estudio (Figura V.3). El fotorreactor se encuentra equipado con una lámpara de mercurio de baja presión (Hg 254 nm) Heraeus Noblelight, modelo TNN 15/32 (nominal power 15 W). La disolución problema se dispone en 6 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.

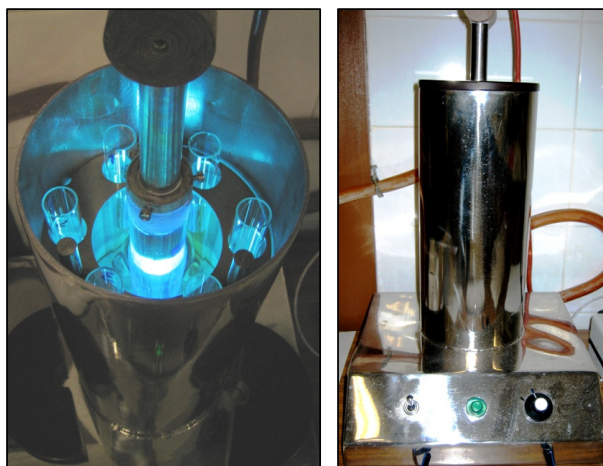


Figura V.3. Imágenes del fotorreactor utilizado para los experimentos de irradiación UV.

En cada experimento, una vez estabilizada la lámpara y controlada la temperatura (25 °C), el fotorreactor se ponía en funcionamiento y, a intervalos regulares de tiempo, se retiraban varias alícuotas del reactor para evaluar: i) la concentración de nitroimidazol, ii) el carbono orgánico total y iii) la toxicidad de los productos de fotodegradación.

Con objeto de analizar la influencia de la presencia de materia orgánica, en algunas experiencias se adicionó a la disolución ácido gálico, ácido tánico o ácido húmico. La concentración de estos ácidos (componentes de la materia orgánica natural) estuvo comprendida entre 10 y 80 mg/L. En las experiencias orientadas a analizar la influencia de la presencia de distintos fotosensibilizadores y fotoiniciadores se añadieron diferentes concentraciones de los mismos a la disolución del correspondiente nitroimidazol.

2.3. Recolección y caracterización de aguas

Para estudiar la influencia de la composición química del agua durante la fotodegradación de nitroimidazoles, se recolectaron, nuevamente, muestras de aguas naturales (subterráneas y superficiales) y aguas residuales procedentes de la ETAP y la EDAR de Motril, respectivamente. Las aguas, una vez caracterizadas y filtradas, se mantuvieron refrigeradas hasta su uso. Los métodos de caracterización seguidos han sido expuestos en el apartado 2.3 del Capítulo 3.

2.4. Métodos analíticos

2.4.1. Determinación de la concentración de nitroimidazol

La concentración de nitroimidazol se ha determinado mediante cromatografía líquida. En el apartado 2.5.2 del Capítulo 4 se describen en detalle las características del equipo y de la columna cromatográfica utilizados, 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 [9]. Para determinar la concentración de atrazina, se ha usado el equipo de HPLC con una columna cromatográfica de las mismas características que la usada en la determinación de los nitroimidazoles. 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 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

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 4.

2.4.4. Determinación de la toxicidad

Para la determinación de la toxicidad se ha utilizado un equipo LUMISTox 300. La metodología empleada se ha descrito en el apartado 2.4.6 del Capítulo 4.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Fotodegradación directa de nitroimidazoles

3.1.1. Rendimientos cuánticos. Evolución de la concentración del carbono orgánico total y de la toxicidad

Se conoce como "fotodegradación directa" el proceso por el cual los fotones de luz emitidos por la lámpara son aprovechados eficientemente por las moléculas para degradarse mediante reacciones fotoquímicas. Las moléculas capaces de absorber los fotones de luz alcanzan estados electrónicos excitados, mostrándose inestables y sufriendo reacciones fotoquímicas durante la desactivación de dichos estados excitados. La eficiencia de un proceso fotoquímico se determina mediante el cálculo del rendimiento cuántico del proceso, el cual se define como el número de moléculas que han sufrido un proceso fotoquímico por cada fotón absorbido por el sistema. Para la reacción fotoquímica que se produce durante la fotodegradación directa de nitroimidazoles, el rendimiento cuántico (Φ) se puede expresar como:

$$\Phi = \frac{\text{cantidad de nitroimidazol fototransformado}}{\text{cantidad de fotones absorbidos por el nitroimidazol}}$$

Las cinéticas de la fotodegradación directa de los nitroimidazoles con la lámpara de Hg de baja presión (254 nm) se presentan en la Figura V.4. En esta Figura se puede observar que la velocidad de eliminación del MNZ y DMZ es ligeramente superior a la observada para el TNZ y RNZ, alcanzándose una reducción del 70-85 % en la

concentración de nitroimidazol a las 3 horas de tratamiento, independientemente del nitroimidazol considerado.

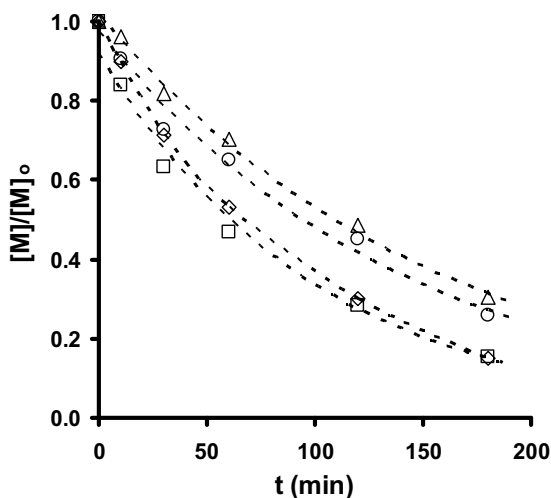


Figura V.4. Cinética de eliminación de los cuatro nitroimidazoles mediante fotodegradación UV. $[\text{nitroimidazol}]_0 = 200 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 5-7$, $T = 298 \text{ K}$. (◇), MNZ; (□), DMZ; (△), TNZ; (○), RNZ.

A partir de los resultados presentados en la figura anterior, y aplicando un modelo cinético de pseudo-primer orden, se puede determinar la constante de velocidad de fotodegradación de los nitroimidazoles y, a partir de ésta, y aplicando la Ecuación V.1 [21], el rendimiento cuántico (Φ) para cada nitroimidazol estudiado. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla V.1.

$$\Phi_{\lambda} = \frac{k_{\lambda}}{2.303 \cdot E_{\lambda} \cdot \epsilon_{\lambda}} \quad (\text{V.1})$$

En la Ecuación V.1, k_{λ} es la constante de velocidad de fotodegradación (s^{-1}), E_{λ} es la tasa de energía emitida, la cual corresponde al flujo de fotones emitido por la lámpara ($\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), ϵ_{λ} es el coeficiente de absorción molar a la longitud de onda considerada ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) y Φ_{λ} es el rendimiento cuántico ($\text{mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$). La tasa de energía irradiada por la lámpara se ha determinado mediante actinometría, utilizando una disolución de atrazina $5 \mu\text{M}$ como actinómetro [9], obteniéndose una energía de $1.027 \cdot 10^{-4} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ para la lámpara utilizada. Para ello, se ha tomado el valor de $0.046 \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$ como rendimiento cuántico de la atrazina y un coeficiente de absorción molar de $386 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ a la longitud de onda de 254 nm [22].

En la Tabla V.1, donde se han recogido los valores de los parámetros mencionados, se observa que los rendimientos cuánticos obtenidos para los cuatro nitroimidazoles son significativamente bajos, con valores comprendidos entre $34.7 \cdot 10^{-4}$ y $19.6 \cdot 10^{-4}$ para el MNZ y TNZ, respectivamente; lo que indica una baja eficiencia del proceso cuántico en la fototransformación de los nitroimidazoles. Los resultados mostrados en la Figura V.4, junto con la baja eficiencia del proceso cuántico en la fotodegradación de nitroimidazoles (Tabla V.1), confirman la necesidad de largos tiempos de irradiación para conseguir la completa eliminación de los mismos. Excepto para el MNZ, no se han registrado datos de los rendimientos cuánticos de los nitroimidazoles en bibliografía; aún así, los valores obtenidos son similares a los determinados por otros autores para compuestos farmacéuticos [13,23-26] y, concretamente, para el MNZ, el valor de $(34.7 \pm 1.8) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$ obtenido se aproxima al valor de $0.0033 \text{ mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$ determinado por Shemer y col. [27].

Desde el punto de vista comparativo, conviene utilizar la constante de velocidad de fotodegradación aparente normalizada por la energía de la lámpara, k'_E ($\text{m}^2 \cdot \text{Einstein}^{-1}$), obtenida a partir de la Ecuación V.2, ya que esta constante resulta independiente de las fluctuaciones en la energía irradiada por la lámpara y permite comparar directamente constantes de velocidad de fototransformación obtenidas con diferentes fotorreactores [23].

$$k'_E = \frac{k_\lambda}{E_\lambda} \quad (\text{V.2})$$

En esta ecuación, k_λ (s^{-1}) es la constante de velocidad de fotodegradación de los contaminantes utilizada en la Ecuación V.1 y E_λ ($\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) es la energía radiante emitida por la lámpara a la longitud de onda de 254 nm, calculada mediante actinometría [9]. Los valores de k'_E obtenidos se han incluido en la Tabla V.1.

En la Tabla V.1 también se recogen los porcentajes de eliminación de nitroimidazol para una dosis de irradiación de $400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (R_{254}). Este parámetro determina la aplicabilidad de la radiación UV en la fotodegradación de los nitroimidazoles en las condiciones reales de una planta de tratamiento. Para ello, se ha tomado de referencia el valor de $400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ para la dosis irradiada, valor mínimo recomendado por diferentes organismos europeos para la desinfección de aguas [28-30]. En nuestro caso, con la lámpara utilizada, el tiempo necesario para alcanzar una dosis de irradiación de $400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ es de 8.3 s, siendo la energía radiante equivalente de $8.49 \cdot 10^{-4} \text{ Einstein} \cdot \text{m}^{-2}$

para la longitud de onda de 254 nm. De este modo, el porcentaje de nitroimidazol eliminado con esta dosis de irradiación, R_{254} , puede determinarse mediante la Ecuación V.3.

$$R_{254} = 1 - e^{-(k'_E \times 8.49 \cdot 10^{-4})} \quad (\text{V.3})$$

donde, k'_E es la constante de velocidad de fotodegradación aparente normalizada por la energía de la lámpara (Ecuación V.2).

Tabla V.1. Parámetros obtenidos de la irradiación directa a 254 nm de los cuatro nitroimidazoles.

Nitro-imidazol	ϵ ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	$\Phi \cdot 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{Eins}^{-1}$)	k'_E ($\text{m}^2 \cdot \text{Eins}^{-1}$)	R_{254} (%)
MNZ	209.72	1.72 ± 0.09	34.7 ± 1.8	1.68 ± 0.09	0.14 ± 0.01
DMZ	224.45	1.67 ± 0.20	31.5 ± 3.9	1.63 ± 0.20	0.14 ± 0.02
TNZ	233.92	1.09 ± 0.09	19.6 ± 1.7	1.06 ± 0.09	0.09 ± 0.01
RNZ	226.13	1.18 ± 0.18	22.1 ± 3.4	1.15 ± 0.18	0.10 ± 0.01

Los datos obtenidos para el porcentaje de eliminación de nitroimidazoles a la dosis mínima de irradiación ($400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) son realmente bajos (Tabla V.1). 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. Además, todos los datos de la Tabla V.1 ponen de manifiesto que el rendimiento del proceso de fotodegradación directa de los nitroimidazoles es bajo y que éste disminuye en el orden: MNZ > DMZ > RNZ > TNZ.

Dos parámetros muy importantes que determinan la eficacia depurativa de cualquier sistema de tratamiento son: i) la concentración de carbono orgánico y ii) la toxicidad de los subproductos de oxidación generados. En la Figura V.5 se muestran los valores del carbono orgánico total (TOC) y de la evolución de la toxicidad durante la fotodegradación de los cuatro nitroimidazoles estudiados. Los resultados mostrados en la Figura V.5a indican que, aunque disminuya considerablemente la concentración de nitroimidazol durante el tiempo de radiación (Fig. V.4), no se produce la transformación de los subproductos de oxidación a CO_2 en la extensión deseada, generándose, por lo

tanto, fracciones de menor peso molecular que el nitroimidazol original, responsables de que la concentración de carbono orgánico total permanezca constante a lo largo de todo el tiempo de tratamiento. Además, como se puede observar en la Figura V.5b, la mezcla de los subproductos generados durante la fotodegradación de los nitroimidazoles presenta, en algunos casos, mayor toxicidad que el producto de partida. Estos resultados indican que la fotodegradación de nitroimidazoles puede dar lugar a compuestos farmacológicamente activos y de mayor toxicidad que el propio nitroimidazol original. Es importante destacar los resultados obtenidos para el TNZ, en los que se observa un aumento sustancial de la toxicidad al cabo de tres horas de tratamiento (Fig. V.5b).

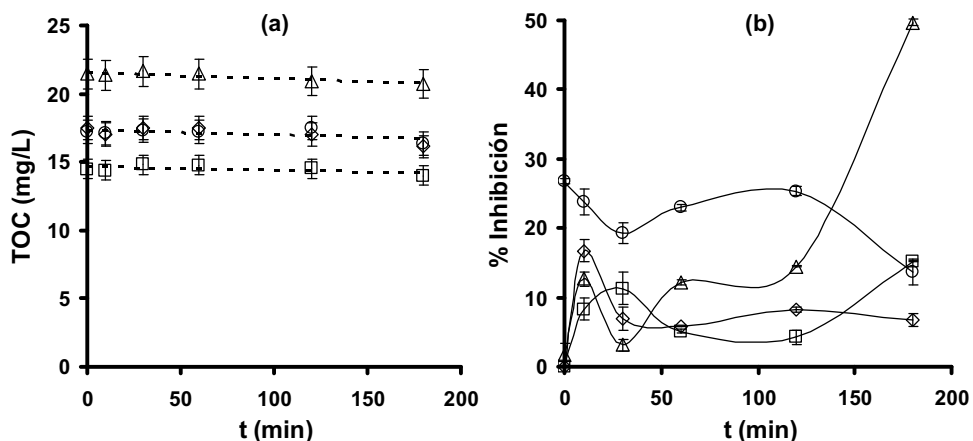


Figura V.5. Evolución de la concentración de carbono orgánico total (a) y de la toxicidad por (b) durante la irradiación UV de los cuatro nitroimidazoles en agua ultrapura. $[\text{nitroimidazol}]_0 = 200 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 5\text{-}7$, $T = 298 \text{ K}$. (◇), MNZ; (□), DMZ; (△), TNZ; (○), RNZ.

3.1.2. Influencia de la concentración de nitroimidazol

En la Figura V.6 se presenta el rendimiento cuántico de los nitroimidazoles en función de la concentración de los mismos; en ella, se observa que la concentración inicial de nitroimidazol afecta al rendimiento cuántico y, por lo tanto, a la velocidad del proceso de fotodegradación (Ecuación V.1).

La disminución en la velocidad de fotodegradación de los nitroimidazoles a medida que aumenta la concentración de los mismos está relacionada con la energía absorbida por cada molécula de nitroimidazol. Así, puesto que la energía de radiación

depositada en el medio por unidad de volumen es fija, las moléculas de nitroimidazol podrán aceptar más energía radiante a medida que su concentración es menor, explicando, de este modo, el comportamiento observado.

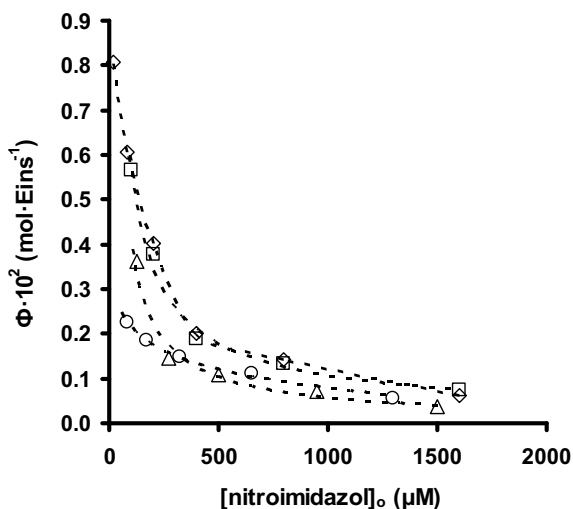


Figura V.6. Rendimiento cuántico del proceso de fotodegradación en función de la concentración inicial de nitroimidazol. pH= 5-7, T= 298 K. (◇), MNZ; (□), DMZ; (△), TNZ; (○), RNZ.

A partir de los datos de la Figura V.6, se deducen las ecuaciones que predicen el rendimiento cuántico para cada uno de los nitroimidazoles estudiados. Estas ecuaciones (Ecuación V.4) permiten obtener el rendimiento cuántico del proceso fotoquímico a la temperatura y pH indicados en el pie de la Figura V.6.

$$\Phi_{254} = m \cdot [\text{nitroimidazol}]_0^n \quad (\text{V.4})$$

En esta ecuación, Φ_{254} es el rendimiento cuántico ($\text{mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$) a la longitud de onda de 254 nm, m y n son las constantes específicas obtenidas de la Figura V.6 para cada nitroimidazol (Tabla V.2) y $[\text{nitroimidazol}]_0$ es la concentración inicial de cualquiera de los cuatro nitroimidazoles estudiados.

Una vez conocido el rendimiento cuántico, aplicando la Ecuación V.1, se puede determinar la constante de velocidad de fotodegradación de cualquiera de los cuatro

nitroimidazoles en función de su concentración inicial. Estos resultados son de gran interés desde un punto de vista industrial ya que permiten predecir la eficacia depurativa de la radiación UV en la eliminación de los nitroimidazoles de forma previa al tratamiento.

Tabla V.2. Constantes específicas del modelo de predicción para los cuatro nitroimidazoles.

Nitroimidazol	m	n
MNZ	0.0644	-0.5857
DMZ	0.1686	-0.7328
TNZ	0.2016	-0.8483
RNZ	0.0205	-0.4742

3.1.3. Influencia del pH de la disolución

Para analizar la influencia del pH del medio en la fotodegradación de nitroimidazoles, se han realizado experiencias en un rango de pH comprendido entre 2 y 9. Atendiendo al pK_a de cada nitroimidazol (Tabla II.2) y a la distribución de especies que presenta cada uno de ellos (Fig. II.2 del Capítulo 2), se puede indicar que los cuatro nitroimidazoles se encuentran en su forma catiónica y/o neutra en todo el rango de pH estudiado.

En la Figura V.7 se muestra la variación del coeficiente de absorción molar global (ϵ) y de la constante de velocidad de fotodegradación globales (k_E) en función del pH de la disolución para cada nitroimidazol estudiado. Un aspecto a destacar de los resultados presentados es que los cambios observados tienen lugar a un pH próximo al pK_a de cada antibiótico. De acuerdo con la Ecuación V.1 se debería esperar un aumento en el valor de k_E a medida que se produzca un aumento en el valor del coeficiente de absorción molar (ϵ); sin embargo, los resultados obtenidos muestran que no existe una tendencia general que describa la influencia del pH sobre los valores de los parámetros ϵ y k_E de los nitroimidazoles estudiados. Así, las tendencias observadas varían de un nitroimidazol a otro, de modo que se distinguen cuatro comportamientos diferentes:

- MNZ: incremento de ϵ y k'_E a valores de pH inferiores a 4.
- DMZ: aumento de ϵ y disminución de k'_E a valores de pH inferiores a 5.
- TNZ: disminución de ϵ y k'_E a valores de pH inferiores a 5.
- RNZ: ϵ y k'_E permanecen prácticamente invariables en el rango de pH estudiado.

Las variaciones que sufren los nitroimidazoles en estos parámetros en función del pH del medio son similares a los resultados obtenidos para otros compuestos farmacéuticos [23].

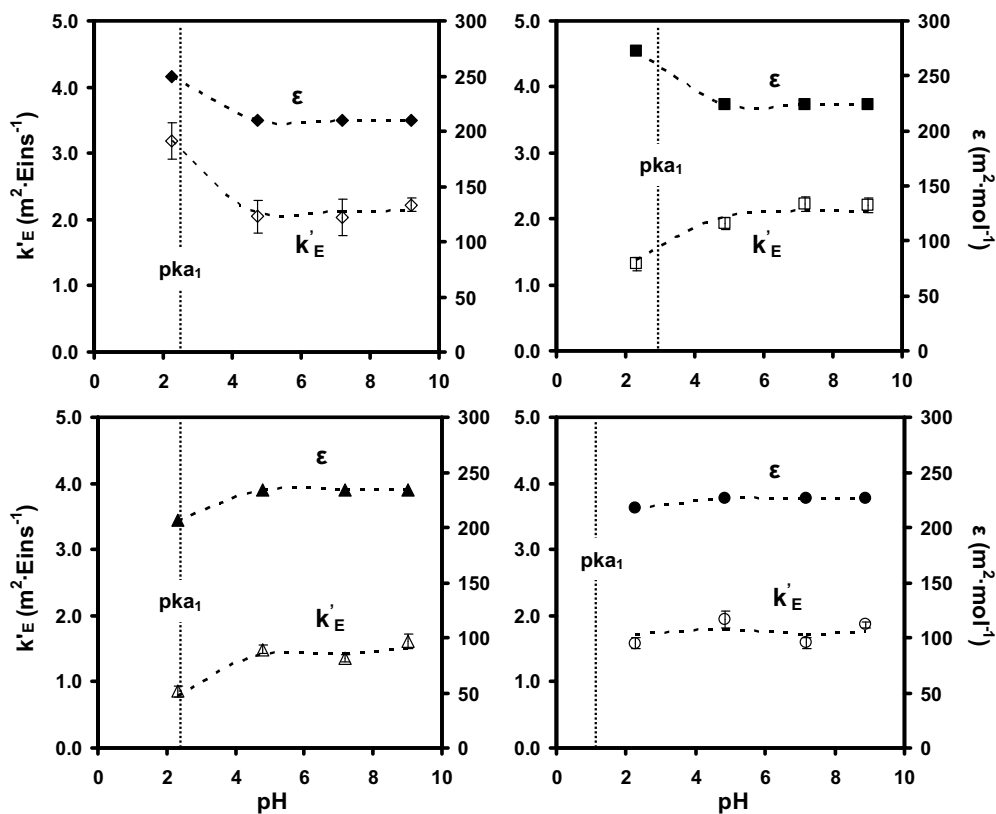


Figura V.7. Coeficiente de absorción molar (ϵ) y constante de fotodegradación aparente normalizada por la energía emitida por la lámpara (k'_E) en función del pH de la disolución para los cuatro nitroimidazoles estudiados. T= 298 K. (\diamond), MNZ; (\square), DMZ; (Δ), TNZ; (\circ), RNZ.

Con objeto de estudiar este comportamiento global en mayor detalle, se ha llevado a cabo el análisis cuantitativo de la fotodegradación de cada una de las especies de

nitroimidazol presentes en el medio en función del pH; para ello, se ha usado la Ecuación V.5, la cual se obtiene de la combinación de las Ecuaciones V.1 y V.3.

$$k'_{Ej} = 2.303 \cdot \epsilon_j \cdot \Phi_j \quad (V.5)$$

En esta ecuación, k'_{Ej} es la constante de velocidad aparente para cada una de las especies de nitroimidazol "j" presentes en la disolución. La contribución de cada una de las especies a la k'_E total puede representarse mediante la Ecuación V.6:

$$k'_E = \sum_j \alpha_j \cdot k'_{Ej} \quad (V.6)$$

donde, α_j representa la fracción molar de cada una de las especies ($\sum_j \alpha_j = 1$). Conociendo la distribución de especies (Figura II.2) y el pK_a (Tabla V.3) de cada nitroimidazol, se puede calcular la constante de velocidad y el coeficiente de absorción molar mediante regresión lineal:

$$k'_E = (1 - \alpha_2) \cdot k'_{E1} + \alpha_2 \cdot k'_{E2} = k'_{E1} + (k'_{E2} - k'_{E1}) \alpha_2 \quad (V.7)$$

$$\epsilon = (1 - \alpha_2) \cdot \epsilon_1 + \alpha_2 \cdot \epsilon_2 = \epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1) \alpha_2 \quad (V.8)$$

Una vez calculados k'_{Ej} y ϵ_j para la especie iónica ($j=1$) y neutra ($j=2$) de cada nitroimidazol, se puede obtener el rendimiento cuántico de las especies correspondientes mediante la Ecuación V.9.

$$\Phi_j = \frac{k'_{Ej}}{2.303 \cdot \epsilon_j} \quad (V.9)$$

Los resultados obtenidos al aplicar estas ecuaciones se presentan en la Tabla V.3. De modo que, usando estos parámetros, se puede determinar el valor de k'_E y Φ para cualquier valor de pH del intervalo analizado en este estudio.

Tabla V.3. Parámetros cinéticos de la fototransformación directa de las especies iónica ($j = 1$) y neutra ($j = 2$) de los nitroimidazoles.

Nitroimidazol	pK_{a1}	ϵ_1 ($m^2 \cdot mol^{-1}$)	k'_{E1} ($m^2 \cdot Eins^{-1}$)	$\Phi_1 \cdot 10^3$ ($mol \cdot Eins^{-1}$)	ϵ_2 ($m^2 \cdot mol^{-1}$)	k'_{E2} ($m^2 \cdot Eins^{-1}$)	$\Phi_2 \cdot 10^3$ ($mol \cdot Eins^{-1}$)
MNZ	2.58	271.18	3.78	6.05	209.72	2.10	4.35
DMZ	2.81	288.12	1.33	2.01	224.45	1.73	3.35
TNZ	2.30	178.88	0.28	0.69	233.91	1.42	2.64
RNZ	1.32	171.31	0.31	0.79	226.13	1.80	3.46

Como se muestra en la Tabla V.3, los valores de las constantes de velocidad (k'_E) y de los rendimientos cuánticos (Φ) obtenidos para las especies de cada uno de los nitroimidazoles varían en un solo orden de magnitud, con valores mínimos para la forma iónica del TNZ y valores máximos para la forma iónica del MNZ.

3.1.4. 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 los nitroimidazoles, se han realizado experiencias de fotodegradación del MNZ en presencia de tres compuestos constituyentes de la MON. Para realizar estas experiencias, se ha elegido el MNZ puesto que es el más representativo de los nitroimidazoles y, además, de esta familia de antibióticos, es el que se detecta con más 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 [31]. Los constituyentes de la MON seleccionados para este estudio son los ácidos gálico (GAL), tánico (TAN) y húmico (HUM). En la Figura V.8 se muestran las estructuras químicas de estos tres constituyentes de la MON. De los tres compuestos, el GAL se considera la unidad estructural básica de la MON, siendo el HUM el principal componente de la MON; éste presenta un elevado peso molecular y una estructura compleja que contiene una gran cantidad de anillos aromáticos y grupos funcionales oxigenados y nitrogenados [32-34].

Para estudiar la influencia de la materia húmica durante la irradiación UV del MNZ y los efectos que produce en la velocidad de eliminación del mismo, es necesario conocer previamente la cantidad de luz que absorben los distintos componentes de la

MON. Para ello, se ha determinado la tramitancia de los tres ácidos, a las concentraciones de trabajo, para una longitud de onda de 254 nm (Fig. V.9).

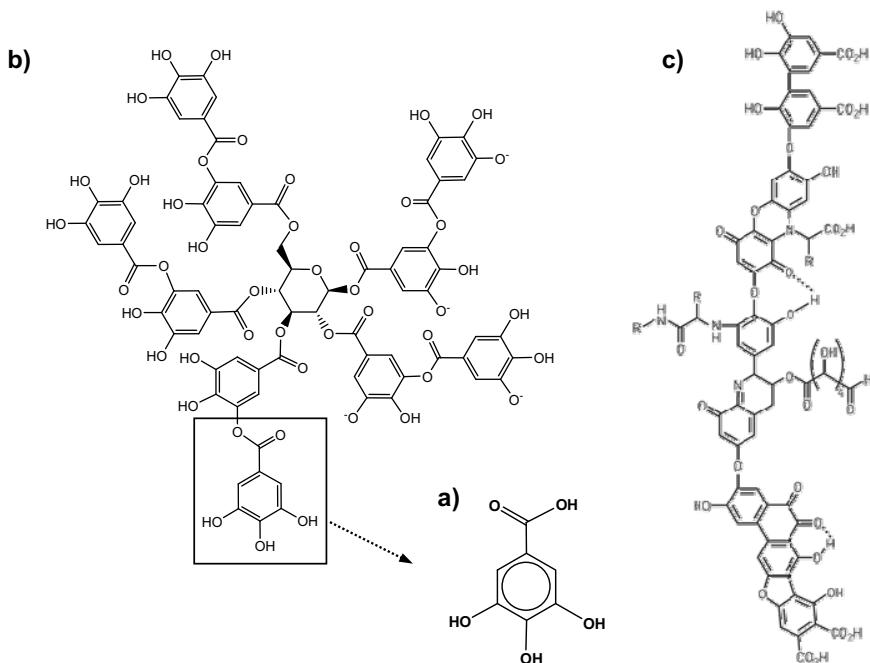


Figura V.8 Estructura química del ácido gálico (a), ácido tánico (b) y ácido húmico (c).

Atendiendo a los datos de tramitancia de la Figura V.9, se puede conocer la cantidad de luz UV que es absorbida por la MON, reduciendo, de este modo, el número de fotones que inciden sobre el MNZ [23]. La escasa tramitancia que presentan los tres ácidos a altas concentraciones será muy negativo para llevar a cabo el proceso de fotodegradación directa del MNZ.

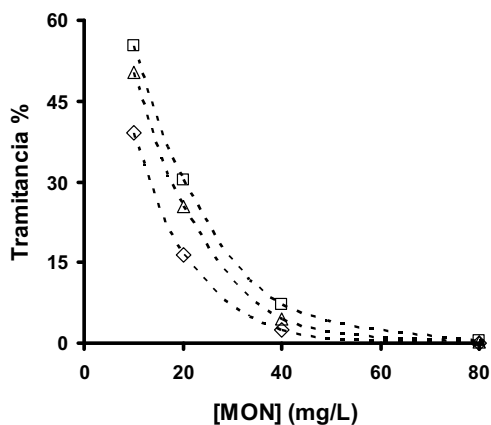


Figura V.9. Tramitancia de los componentes de la MON, en función de la concentración, a $\lambda=254$ nm. (\diamond), GAL; (\square), TAN; (Δ), HUM.

En la Tabla V.4 se exponen los valores de la constante de fotodegradación del MNZ en presencia de diferentes concentraciones de los ácidos seleccionados. En ella se observa un incremento en la velocidad de fotodegradación del MNZ para pequeñas concentraciones de GAL, mientras que, para cualquiera de las concentraciones de TAN y HUM estudiadas, la velocidad de fotodegradación del MNZ disminuye.

Tabla V.4. Constantes de velocidad de fotodegradación del MNZ en función de la concentración de ácido presente.

MNZ (mg/L)	GAL (mg/L)	TAN (mg/L)	HUM (mg/L)	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})
20.6	0	0	0	2.36 ± 0.17
19.9	9.8	0	0	3.08 ± 0.11
20.1	18.1	0	0	2.87 ± 0.15
20.2	36.0	0	0	1.97 ± 0.11
20.2	76.4	0	0	0.73 ± 0.04
21.2	0	15.9	0	1.81 ± 0.05
20.7	0	27.2	0	1.50 ± 0.15
20.4	0	43.1	0	1.16 ± 0.05
20.3	0	79.0	0	0.60 ± 0.03
20.9	0	0	9.5	1.84 ± 0.12
20.7	0	0	23.2	1.53 ± 0.04
20.6	0	0	36.0	1.26 ± 0.04
20.7	0	0	79.2	0.66 ± 0.02

En la Figura V.10 se representa la constante de velocidad de fotodegradación frente a la relación de concentraciones de los constituyentes de la MON y MNZ. Se observa claramente que la presencia de GAL presenta un comportamiento marcadamente diferente con respecto al TAN y HUM en la velocidad de degradación del MNZ, de modo que, sólo en el caso del GAL, se favorece la eliminación de MNZ para relaciones de concentración de GAL/MNZ menores de 1.4.

De acuerdo con lo observado en la Tabla V.4 y Figura V.10, el GAL, a pesar de presentar menor tramitancia que el TAN y HUM (Fig. V.9), favorece la fotodegradación de MNZ cuando en el medio se encuentran bajas concentraciones de GAL. Estos resultados podrían indicar que el GAL está actuando como promotor de radicales $HO\cdot$,

los cuales oxidan a las moléculas de MNZ. Por el contrario, el comportamiento observado en presencia de TAN y HUM sugiere un efecto predominante de la capacidad inhibidora de radicales $\text{HO}\cdot$ debido a la compleja estructura que presentan (Fig. V.8) y a la alta reactividad que muestra la MON frente a los radicales $\text{HO}\cdot$ ($k_{\text{HO}\cdot} = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [35,36]. En cualquier caso, a medida que aumenta la concentración de los tres ácidos disminuye la constante de velocidad de eliminación del MNZ hasta valores muy próximos entre sí, $k < 0.73 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, (Tabla V.4 y Fig. V.10) debido a la escasa opacidad que presentan el GAL, TAN y HUM a elevadas concentraciones (Fig. V.9).

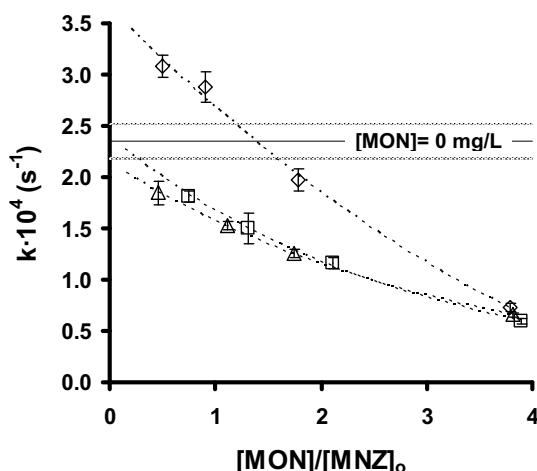
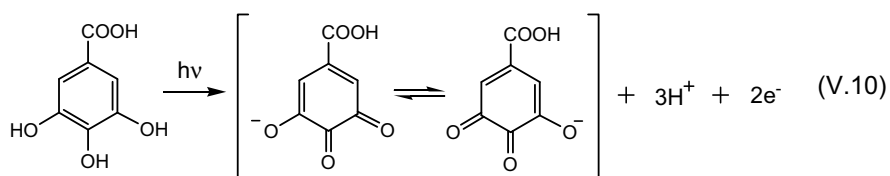


Figura V.10. Constante de velocidad de fotodegradación de MNZ en función de la relación de concentraciones entre MON y MNZ. $[\text{MNZ}]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 298 \text{ K}$. (◇), GAL/MNZ; (□), TAN/MNZ; (△), HUM/MNZ.

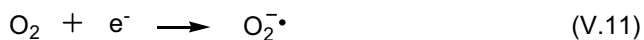
Los distintos efectos que pueden presentar los componentes de la MON en la fotodegradación de contaminantes han sido estudiados por diferentes investigadores [12,16,33,37-43]. Cooper y Zika [44,45] fueron los primeros en comprobar que la exposición de las aguas naturales a la acción de la radiación solar de alta energía da lugar a la fotoproducción de H_2O_2 , el cual es un eficiente productor de radicales $\text{HO}\cdot$ bajo la acción de la luz UV-vis [14].

La acumulación de H_2O_2 en las aguas naturales, donde la formación y destrucción de H_2O_2 ocurren simultáneamente, se correlaciona con la concentración de las sustancias húmicas en las mismas [44]. Fukushima y Tatsumi [46] realizaron un profundo estudio con distintas sustancias húmicas para determinar los valores de las constantes de

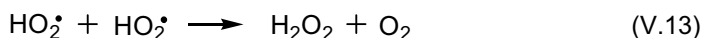
velocidad de fotoproducción de H_2O_2 para cada tipo de sustancia húmica, encontrando que los ácidos hidroxibenzoicos, especialmente el ácido gálico, son los principales responsables de la fotoproducción de H_2O_2 . El mecanismo propuesto para la fotogeneración de H_2O_2 a partir del GAL y su posterior conversión en radicales $\text{HO}\cdot$ es el siguiente [44,45]:



Los electrones liberados por la fotooxidación del GAL intervienen en la reducción de oxígeno molecular dando lugar a la formación del ión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$):



Finalmente, la protonación del ión superóxido ocasiona la producción de H_2O_2 dando lugar a la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ bajo la acción de la radiación UV según las siguientes reacciones:



Recientemente, Garbin y col. [43] analizaron la influencia que presentan las sustancias húmicas durante la irradiación UV en la eliminación de pesticidas de las aguas naturales. Este estudio confirmó la fotogeneración de $\text{HO}\cdot$ durante la irradiación UV de distintas sustancias húmicas mediante la detección, por resonancia paramagnética electrónica (EPR), del aducto que forma el 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido (DMPO) con los radicales $\text{HO}\cdot$ [47,48].

3.2. Aplicabilidad de la radiación UV en la degradación de nitroimidazoles en aguas de distinta composición química

Para estudiar la aplicabilidad del uso de la radiación UV en la eliminación de nitroimidazoles de las aguas, se ha analizado la influencia de la composición química del agua durante la fotodegradación de MNZ. Para ello, se han realizado experiencias con aguas de diferente procedencia y composición química: agua ultrapura, superficial, subterránea y residual. En la Tabla V.5 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización química de estas aguas.

Tabla V.5. Características químicas de las aguas utilizadas.

Agua	pH	TOC (mg/L)	[HCO ₃ ⁻] (meq/L)	[SO ₄ ²⁻] (mg/L)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	T ^{a)} (%)
Ultrapura	6.8	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
Superficial	8.1	9.8	5.2	53.2	11.7	97.4
Subterránea	7.5	17.4	8.9	129.1	44.2	97.8
Residual	7.8	25.2	10.5	41.0	4.4	60.1

a) Tramitancia (%) a 254 nm.

En la Figura V.11 se muestran los resultados obtenidos de la irradiación UV de MNZ en las distintas aguas estudiadas.

Como se puede observar en la Figura V.11, las diferencias en la velocidad de degradación del MNZ no son muy acentuadas para los distintos tipos de aguas estudiadas; sin embargo, se aprecia una leve disminución de ésta en el caso de aguas residuales. Este hecho se debe, principalmente, a la menor tramitancia detectada (T= 60 %) en este tipo de aguas, lo que provoca la absorción de radiación UV y, por lo tanto, se reduce considerablemente el número de fotones que inciden sobre el nitroimidazol. En este caso, se podría confirmar que la materia orgánica presente en el agua residual actúa como filtro de la radiación UV, reduciendo la efectividad del tratamiento para la eliminación del MNZ del medio. En la Tabla V.6 se presentan los parámetros cinéticos y el porcentaje de eliminación (R_{254}) obtenidos de la irradiación UV del MNZ en las aguas seleccionadas.

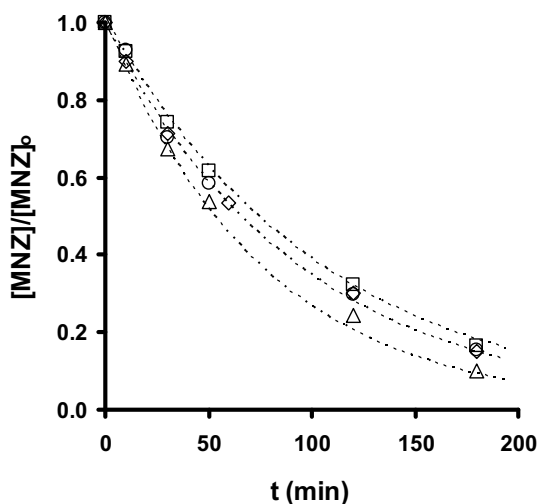


Figura V.11. Influencia de la composición química del agua en la velocidad de fotodegradación de MNZ. $[MNZ]_0 = 200 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 6\text{-}8$, $T = 298 \text{ K}$. (\diamond), agua ultrapura; (\circ), agua superficial; (\triangle), agua subterránea; (\square), agua residual.

Tabla V.6. Parámetros obtenidos de la irradiación UV del MNZ en aguas de distinta composición química.

Agua	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	k'_E ($\text{m}^2 \cdot \text{Eins}^{-1}$)	R_{254} (%)
Ultrapura	1.72 ± 0.09	1.68 ± 0.09	0.14 ± 0.01
Superficial	1.73 ± 0.09	1.68 ± 0.09	0.14 ± 0.01
Subterránea	2.08 ± 0.15	2.03 ± 0.15	0.17 ± 0.01
Residual	1.66 ± 0.08	1.61 ± 0.08	0.14 ± 0.01

k'_E : constante de velocidad de fotodegradación normalizada por la energía de la lámpara

R_{254} : porcentaje de eliminación para una dosis de irradiación de $400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

Los valores de las constantes de velocidad de fotodegradación del MNZ (Tabla V.6) cuando el proceso se lleva a cabo en aguas ultrapura, superficial y residual son similares; sin embargo, la constante de velocidad observada en el agua subterránea muestra un ligero aumento en la velocidad de fotodegradación del MNZ, lo que sugiere que una pequeña fracción de MNZ es eliminada por fotodegradación indirecta como la observada al llevar a cabo la fotodegradación del MNZ en presencia de bajas concentraciones de ácido gálico (Apartado 3.1.4). Estos resultados indican que la presencia de MON con bajo índice de humificación, como el ácido gálico y ácidos hidroxibenzoicos, favorece la fotodegradación indirecta de los contaminantes [46], por

lo tanto, sería necesario un estudio más extenso sobre la caracterización de los ácidos húmicos presentes en las aguas naturales y el papel de cada uno de ellos en la fotodegradación de los contaminantes. Por otro lado, la presencia en este tipo de agua de una mayor concentración de iones susceptibles de ser transformados en radicales oxidantes (iones sulfato y nitrato, Tabla V.5), que pueden reaccionar con el MNZ, justificaría también este incremento en la velocidad de degradación del MNZ en agua subterránea.

En la Figura V.12 se muestran los valores del carbono orgánico total (TOC) y de la evolución de la toxicidad durante la eliminación de MNZ en agua ultrapura, superficial, subterránea y residual.

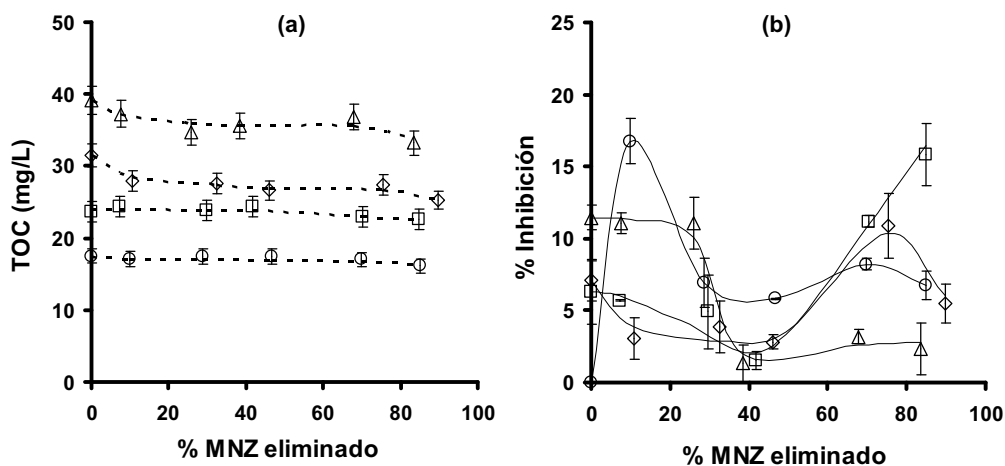


Figura V.12. Evolución de la concentración de carbono orgánico total (a) y de la toxicidad por inhibición de *Vibrio Fischeri* (b) en función del % de MNZ eliminado durante la irradiación UV en aguas de distinta composición química: (□), superficial; (◇), subterránea; (△), residual; (○), ultrapura. $[MNZ]_0 = 200 \mu M$, $pH = 6-8$, $T = 298 K$.

De acuerdo con los resultados de la Figura V.12a, la radiación UV no reduce significativamente la concentración de carbono orgánico total durante las tres horas de irradiación en cualquiera de las aguas estudiadas; tan sólo en el agua residual y subterránea la reducción del TOC es apreciable. Así, aunque disminuya considerablemente la concentración de nitroimidazol (Fig. V.11), no se produce la mineralización de los compuestos de degradación en la extensión deseada, permaneciendo en el medio dichos compuestos. Por otro lado, en la Figura V.12b se observa que la mezcla de subproductos generados durante la fotodegradación del MNZ presenta una toxicidad muy variable dependiendo del tipo de agua estudiada; sin embargo, es interesante destacar que, independientemente del tipo de agua

estudiada, los valores de toxicidad presentan un mínimo cuando se ha eliminado, aproximadamente, un 40 % de MNZ.

3.3. Fotodegradación indirecta de nitroimidazoles

3.3.1. Fotooxidación sensibilizada. Influencia del tipo y concentración de fotosensibilizador

Puesto que el estudio de la fotodegradación de nitroimidazoles se ha centrado en el uso de la radiación UV de longitud de onda igual a 254 nm, se han elegido una serie de fotosensibilizadores que resulten eficientes a la hora de absorber la luz a esta longitud de onda. Los fotosensibilizadores (Sens) seleccionados son de Tipo I, es decir, una vez excitados por la absorción de luz UV, pueden dar lugar a la generación de radicales libres mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno o transferencia de un electrón. El mecanismo de Tipo I se favorece por el empleo de fotosensibilizadores con transiciones electrónicas del tipo n,π^* como es el caso de las cetonas aromáticas y quinonas [49]. Diversos estudios muestran que el estado excitado triplete de las cetonas aromáticas induce la fotooxidación de diferentes compuestos fenólicos [9,50,51]. Los fotosensibilizadores seleccionados inicialmente para este estudio son 4-carboxibenzofenona (CBF) y duroquinona (DQ) [51]. La estructura química de estos Sens se muestra en la Figura V.13.

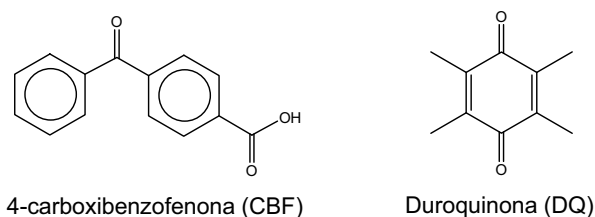


Figura V.13. Estructura química de los fotosensibilizadores empleados.

Para analizar la eficacia de la fotooxidación sensibilizada durante la irradiación de metronidazol, se han determinado los correspondientes valores de las constantes de velocidad de fotooxidación. En la Figura V.14 se muestran los resultados de la fotodegradación indirecta de MNZ sensibilizada mediante la presencia de distintas concentraciones de CBF y DQ. En esta figura se puede observar que la velocidad de fotooxidación del MNZ se incrementa con la presencia de DQ, mientras que se reduce con la presencia de CBF. Este comportamiento parece indicar que el CBF en estado

electrónico excitado ($^3\text{CBF}^*$) se fotodegrada, o bien, se desactiva, regresando a su estado fundamental por otras vías distintas al mecanismo de fotosensibilización de Tipo I, por ejemplo, emisión de fluorescencia ($h\nu_F$) desde $^1\text{CBF}^*$ o emisión de fosforescencia ($h\nu_P$) desde $^3\text{CBF}^*$ (Fig. V.1). De cualquier forma, el CBF consume parte de la radiación UV, disminuyendo el valor de la constante de velocidad de fotodegradación del MNZ. En la Tabla V.7 se presentan los valores de estas constantes de velocidad determinadas para las concentraciones de Sens de estudiadas. La Figura V.15 muestra claramente la diferencia entre los valores de dichas constantes.

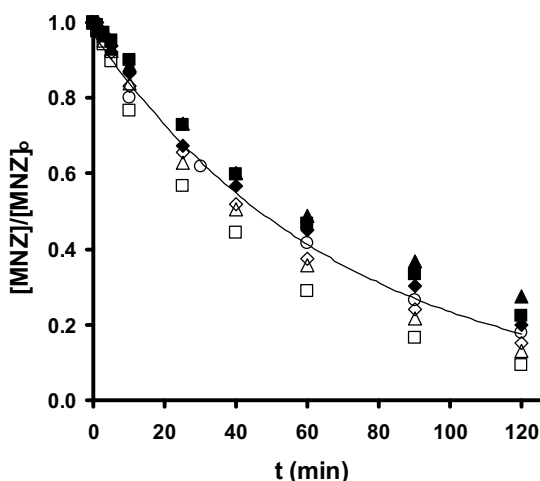


Figura V.14. Influencia de CBF (símbolos negros) y DQ (símbolos blancos) en la velocidad de fotooxidación de MNZ durante la irradiación UV. $[\text{MNZ}]_0 = 130 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 7$, $T = 298 \text{ K}$; (\circ), $[\text{Sens}] = 0 \mu\text{M}$; (\diamond), $[\text{Sens}] = 5 \mu\text{M}$; (\square), $[\text{Sens}] = 25 \mu\text{M}$; (\triangle), $[\text{Sens}] = 50 \mu\text{M}$.

Tabla V.7. Constantes de velocidad de fotooxidación de MNZ para distintas concentraciones de Sens.

MNZ (μM)	CBF (μM)	DQ (μM)	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})
130	0	0	2.36 ± 0.17
130	5	0	2.22 ± 0.07
130	25	0	2.08 ± 0.04
130	50	0	1.82 ± 0.09
130	0	5	2.63 ± 0.06
130	0	25	3.28 ± 0.01
130	0	50	2.84 ± 0.04

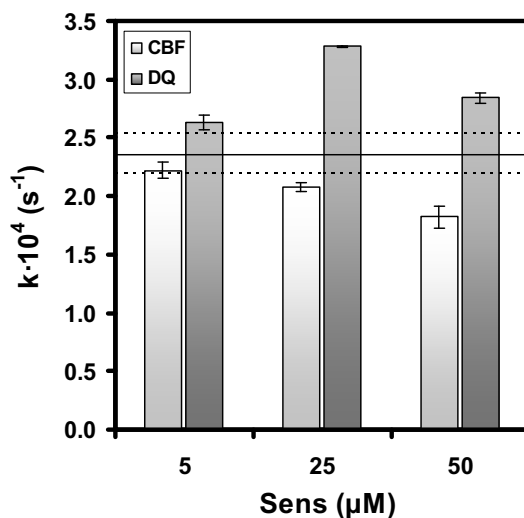


Figura V.15. Constantes de velocidad de fotooxidación de MNZ en presencia de Sens. $[MNZ]_0 = 130 \mu\text{M}$; $[Sens] = 0, 5, 25, 50 \mu\text{M}$.

Para analizar la influencia que presenta la estructura química de estos Sens en el mecanismo de fotooxidación sensibilizada de MNZ, se han realizado experiencias en presencia de varios Sens con estructura química similar a CBF y DQ. Para ello, se han elegido diferentes compuestos derivados de CBF y DQ que mantengan los grupos cetónicos en su estructura, puesto que son estos grupos cromóforos los que les confieren propiedades fotosensibilizadoras. En la Figura V.16 se muestra la estructura química de los derivados de CBF y DQ seleccionados en este apartado.

Como se puede observar en la Figura V.16, en los derivados de CBF se ha sustituido el grupo carboxílico en posición 4 por grupos hidroxílicos en diferentes posiciones. Así, se puede determinar la influencia que presenta el carácter electrón-atrayente del grupo carboxílico sobre el anillo bencénico de la CBF frente al carácter electrón-donante de los grupos hidroxílicos sobre los anillos aromáticos de sus derivados (HBF, 2,4-DHBF y 4,4'-DHBF). Del mismo modo, se han elegido dos derivados de DQ en los que se han sustituido los grupos metilos en posición 2, 3, 5 y 6, por cuatro grupos hidroxílicos (THQ) o cuatro átomos de cloro (THBQ), lo que permite estudiar, igualmente, la influencia que presenta el carácter electrón-donante y electrón-atrayente de los grupos hidroxílico y cloruro, respectivamente, en esta serie de compuestos.

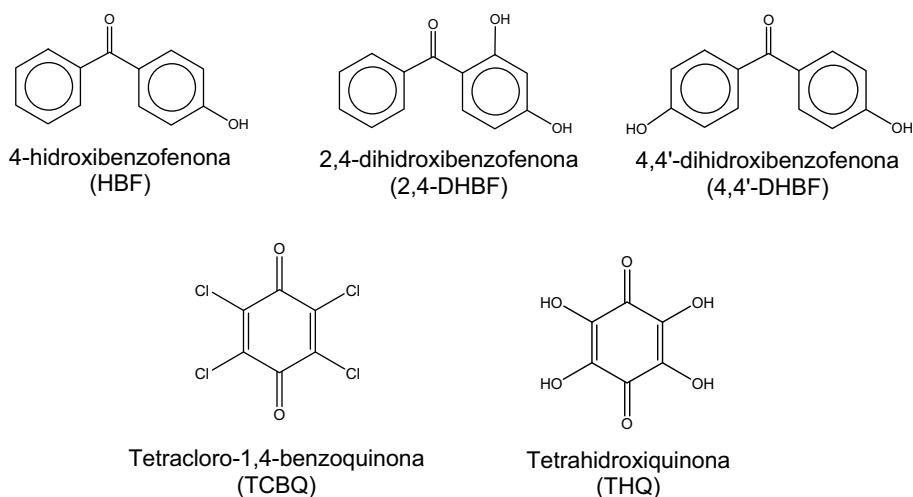


Figura V.16. Estructura química de los fotosensibilizadores derivados de CBF y DQ.

La Figura V.17 muestra la cinética de fotooxidación del MNZ en presencia de CBF y sus derivados. Como se puede observar en esta figura, los tres derivados de CBF causan un efecto similar en la velocidad de fotooxidación del MNZ. Es interesante señalar que estos derivados incrementan sensiblemente la velocidad de fotooxidación del MNZ con respecto al CBF, aunque este proceso sigue siendo más lento que el llevado a cabo en ausencia de Sens. Este comportamiento parece indicar que grupos electrón-donantes de los anillos aromáticos de la benzofenona pueden aumentar levemente la velocidad de fotooxidación del MNZ debido a un incremento de la densidad electrónica de dichos anillos.

Del mismo modo, se ha analizado la influencia de los Sens derivados de DQ durante la fotooxidación de MNZ. Los resultados obtenidos se exponen en la Figura V.18, donde se puede observar que, tanto el THQ como el TCBQ, producen una reducción en la velocidad de fotooxidación de MNZ con respecto a la obtenida en presencia de DQ. Aunque, por otro lado, al igual que ocurre en el caso anterior, la presencia de THQ, con grupos electrón-donantes, incrementa sensiblemente la velocidad de fotooxidación del MNZ con respecto al TCBQ, con grupos electrón-atrayentes.

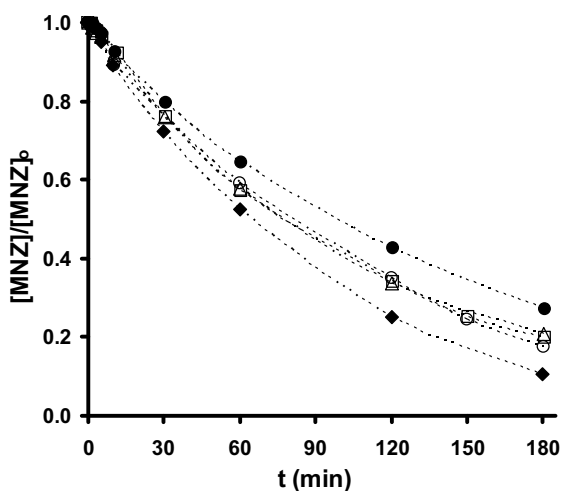


Figura V.17. Influencia de los fotosensibilizadores derivados de CBF en la fotooxidación de MNZ. $[\text{MNZ}]_0 = 150 \mu\text{M}$; $[\text{Sens}] = 25 \mu\text{M}$. (●), CBF; (□), 2,4-DHBF; (○), 4,4'-DHBF; (Δ), 4-HBF; (◆), $[\text{Sens}] = 0 \mu\text{M}$.

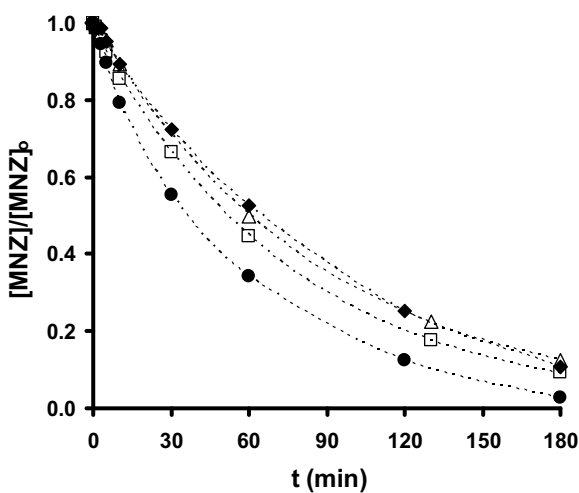


Figura V.18. Influencia de los fotosensibilizadores derivados de DQ en la fotooxidación de MNZ. $[\text{MNZ}]_0 = 150 \mu\text{M}$; $[\text{Sens}] = 25 \mu\text{M}$. (●), DQ; (□), THQ; (Δ), TCBQ; (◆), $[\text{Sens}] = 0 \mu\text{M}$.

En la Tabla V.8 se recogen los valores de las constantes de velocidad de fotooxidación del MNZ en función de la concentración de cada uno de los fotosensibilizadores utilizados.

Tabla V.8. Influencia de la concentración de los distintos tipos de Sens en la velocidad de fotodegradación del MNZ.

MNZ (μM)	CBF (μM)	DQ (μM)	Derivados de CBF			Derivados de DQ		$k \cdot 10^4$ (s^{-1})
			2,4-DHBF (μM)	4,4'-DHBF (μM)	4-HBF (μM)	THQ (μM)	TCBQ (μM)	
150	0	0	0	0	0	0	0	2.04 ± 0.10
150	25	0	0	0	0	0	0	1.20 ± 0.02
150	0	25	0	0	0	0	0	3.19 ± 0.23
150	0	0	5	0	0	0	0	1.82 ± 0.04
150	0	0	25	0	0	0	0	1.74 ± 0.03
150	0	0	50	0	0	0	0	1.38 ± 0.03
150	0	0	0	5	0	0	0	1.76 ± 0.05
150	0	0	0	25	0	0	0	1.56 ± 0.08
150	0	0	0	50	0	0	0	1.32 ± 0.04
150	0	0	0	0	5	0	0	1.54 ± 0.03
150	0	0	0	0	25	0	0	1.51 ± 0.02
150	0	0	0	0	50	0	0	1.17 ± 0.02
150	0	0	0	0	0	5	0	1.88 ± 0.03
150	0	0	0	0	0	25	0	2.20 ± 0.03
150	0	0	0	0	0	50	0	1.80 ± 0.02
150	0	0	0	0	0	0	5	1.76 ± 0.02
150	0	0	0	0	0	0	25	1.93 ± 0.01
150	0	0	0	0	0	0	50	1.82 ± 0.05

Como se puede observar en los datos presentados en la Tabla V.8, se ha analizado, también, la influencia de la concentración de estos fotosensibilizadores. En la Figura V.19 se muestran las diferencias encontradas en las constantes de velocidad de fotooxidación del MNZ en presencia de los derivados de CBF y DQ. Cabe destacar que a menor concentración de fotosensibilizadores derivados de CBF se incrementa el valor de la constante de velocidad. En cambio, en las condiciones experimentales usadas, la concentración de los derivados de DQ que más favorece la velocidad de fotooxidación es de 25 μM .

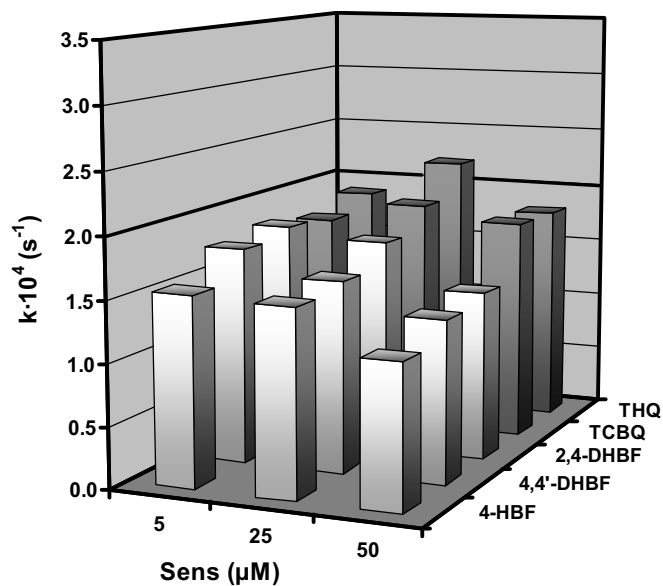


Figura V.19. Influencia de la concentración de fotosensibilizadores derivados de CBF y DQ en la fotooxidación de MNZ. $[MNZ]_0 = 150 \mu\text{M}$; $[Sens] = 5, 25 \text{ y } 50 \mu\text{M}$

A la vista de estos resultados, en la Figura V.20 se muestra, a modo de resumen, la influencia que muestran todos los fotosensibilizadores analizados en la velocidad de fotooxidación de MNZ para una misma concentración de $25 \mu\text{M}$ de Sens.

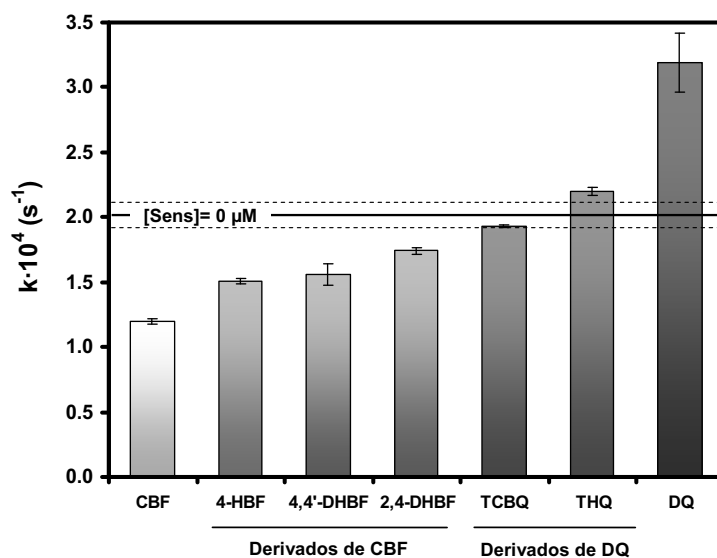


Figura V.20. Influencia en la velocidad de fotooxidación de MNZ en presencia de los diferentes fotosensibilizadores estudiados. $[MNZ]_0 = 150 \mu\text{M}$; $[Sens] = 25 \mu\text{M}$.

Desde el punto de vista del mecanismo fotoquímico, estos resultados ponen de manifiesto que los grupos electrón-donantes en los fotosensibilizadores de Tipo I pueden favorecer el mecanismo por transferencia de electrones en la fotooxidación de nitroimidazoles. Este comportamiento puede resultar interesante para el estudio de las reacciones fotoquímicas involucradas en la degradación de contaminantes mediante radiación UV en presencia de los fotosensibilizadores naturales que se encuentren en las aguas. Sin embargo, desde el punto de vista de la aplicabilidad, la baja eficiencia obtenida con la mayoría de los fotosensibilizadores empleados en este estudio pone de manifiesto la necesidad de diseñar y analizar nuevos fotosensibilizadores artificiales que mejoren la eliminación de nitroimidazoles de las aguas.

3.3.2. Fotooxidación en presencia de fotoiniciadores de radicales. Peróxido de hidrógeno

Los peróxidos son fotoiniciadores comúnmente empleados en la fotoproducción de radicales libres capaces de oxidar a los contaminantes durante la irradiación con luz UV. Entre los más conocidos se encuentra el peróxido de hidrógeno [52-55]. El elevado rendimiento cuántico que muestra el peróxido de hidrógeno para descomponerse y generar radicales hidróxilo cuando se expone a la acción de la luz UV ($\Phi = 0.98$), hace de él un excelente agente oxidante para la fotooxidación de contaminantes [14,53-55].

Para comprobar la eficacia del peróxido de hidrógeno en la fotooxidación de MNZ y determinar el efecto que presenta en concentraciones extremas, se han realizado experiencias a varias concentraciones de este peróxido. En la Figura V.21 se muestran los resultados de la fotooxidación de MNZ en presencia de diferentes concentraciones de H_2O_2 . En ella se observa que, en el rango de concentraciones estudiado (0 - 3000 μM), las constantes de velocidad de fotooxidación de MNZ son mayores a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno.

La eliminación de MNZ mediante radiación UV en presencia de peróxido de hidrógeno se debe a dos contribuciones: i) fotólisis directa del MNZ (r_d) y ii) degradación indirecta debida a los radicales $HO\cdot$ que se generan por la interacción radiación UV-peróxido (r_i). Así, la degradación de MNZ se puede expresar matemáticamente mediante la Ecuación V.15.

$$r_d + r_i = -\frac{d[\text{MNZ}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{MNZ}] = (k_d + k_i)[\text{MNZ}] \quad (\text{V.15})$$

Donde k_d y k_i representan las constantes de velocidad de degradación de MNZ directa y radicalaria, respectivamente.

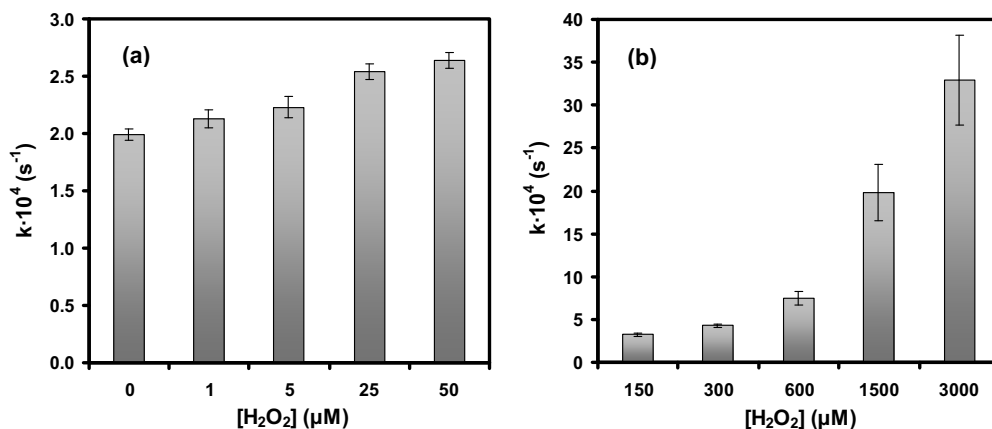


Figura V.21. Influencia de peróxido de hidrógeno, a bajas (a) y altas (b) concentraciones, en la constante de velocidad de fotooxidación de MNZ. $[\text{MNZ}]_0 = 150 \mu\text{M}$.

La velocidad de reacción directa puede ser expresada mediante la Ecuación V.16 [56]:

$$r_d = I_0 \cdot \Phi_{\text{MNZ}} \cdot F_{\text{MNZ}} \cdot (1 - e^{-2.303 \cdot L \cdot \sum \epsilon_i \cdot C_i}) \quad (\text{V.16})$$

Donde I_0 , Φ_{MNZ} y L corresponden al flujo de radiación incidente ($\text{Eins} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), al rendimiento cuántico del MNZ ($\text{mol} \cdot \text{Eins}^{-1}$) y a la longitud de radiación efectiva (cm), respectivamente, siendo F_{MNZ} la fracción de radiación incidente que absorbe el MNZ en presencia de H_2O_2 (Ec. V.17).

$$F_{\text{MNZ}} = \frac{\epsilon_{\text{MNZ}} \cdot [\text{MNZ}]}{\epsilon_{\text{MNZ}} \cdot [\text{MNZ}] + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{V.17})$$

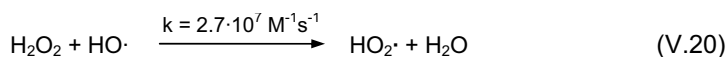
En la Ecuación V.17, ϵ_i es el coeficiente de extinción molar de las especies que absorben radiación presentes en la disolución. Por otro lado, la contribución radicalaria a la velocidad de eliminación de MNZ viene expresada por la Ecuación V.18, donde la

concentración de los radicales HO· puede determinarse mediante la Ecuación V.19 [57].

$$r_i = k_{\text{HO}\cdot, \text{MNZ}} [\text{HO}\cdot] [\text{MNZ}] \quad (\text{V.18})$$

$$[\text{HO}\cdot] = \frac{2I_0 \cdot \Phi_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot F_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot (1 - e^{-2.303 \cdot L \cdot \sum \epsilon_i \cdot C_i})}{k_{\text{HO}\cdot, \text{MNZ}} [\text{MNZ}] + k_{\text{HO}\cdot, \text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{V.19})$$

En la determinación de la concentración de HO· en los sistemas UV/H₂O₂ (Ec. V.19) se tiene en cuenta la velocidad de formación e inhibición de radicales HO·; así, la velocidad de formación se considera el doble de la velocidad de reacción de fotólisis del H₂O₂ y el factor de inhibición de los radicales HO· se debe a las reacciones de los mismos con el contaminante y con el peróxido de hidrógeno:



Finalmente, se ha calculado el porcentaje de la reacción de eliminación de MNZ que transcurre por fotólisis directa mediante la Ecuación V.22 [56,58].

$$\gamma_{\text{UV}} = \frac{r_d}{r_d + r_i} \times 100 \quad (\text{V.22})$$

Los resultados obtenidos al aplicar estas ecuaciones se muestran en la Tabla V.9, donde se puede observar que un incremento en la concentración de peróxido de hidrógeno conduce a un aumento en la concentración de HO· y a una reducción en la contribución de la fotólisis directa, γ_{UV} , en la eliminación del MNZ.

La Figura V.22 muestra el porcentaje de la contribución de la fotólisis directa del MNZ en su eliminación con el sistema UV/H₂O₂ en función de la concentración de H₂O₂. Así, se puede observar un pronunciado descenso de la contribución de la reacción directa, pasando de 100 %, en ausencia de peróxido de hidrógeno, hasta 0.95 % cuando se

adicionan 3 mM de H_2O_2 en el sistema (Tabla V.10). Cuando la relación molar entre MNZ y H_2O_2 es 1:1, la contribución de la reacción directa durante la fotodegradación de MNZ no alcanza el 16 %, indicando la alta efectividad del H_2O_2 en la eliminación de MNZ con la participación de los radicales $\text{HO}\cdot$ (Tabla V.9).

Tabla V.9. Contribución de la fotólisis directa en la eliminación de MNZ con el sistema UV/ H_2O_2 .

[MNZ] ₀ (μM)	H_2O_2 (μM)	[HO·] (μM)	γ_{UV} %
150	0	0.00	100.00
150	1	$9.79 \cdot 10^{-11}$	96.60
150	5	$4.90 \cdot 10^{-10}$	85.04
150	25	$2.45 \cdot 10^{-9}$	53.20
150	50	$4.89 \cdot 10^{-9}$	36.24
150	150	$1.46 \cdot 10^{-8}$	15.93
150	300	$2.92 \cdot 10^{-8}$	8.66
150	600	$5.79 \cdot 10^{-8}$	4.53
150	1500	$1.42 \cdot 10^{-7}$	1.87
150	3000	$2.74 \cdot 10^{-7}$	0.95

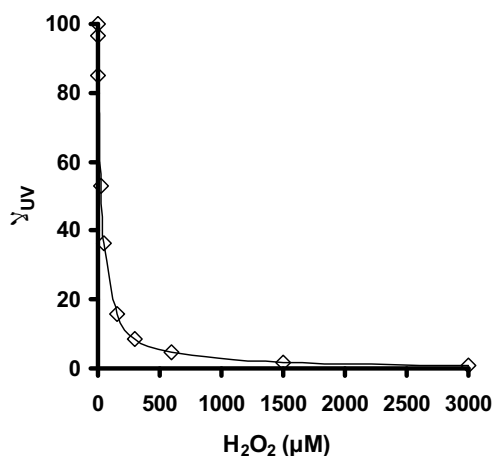


Figura V.22. Porcentaje de la contribución de fotólisis directa a la eliminación de MNZ con el sistema UV/ H_2O_2 en función de la concentración inicial de H_2O_2 . [MNZ]₀= 150 μM ; pH= 7; T= 298 K.

4. CONCLUSIONES

Los rendimientos cuánticos obtenidos para los cuatro nitroimidazoles resultan significativamente bajos, lo que determina una baja eficiencia del proceso durante la absorción directa de fotones en la fototransformación de los nitroimidazoles. Los valores de R_{254} obtenidos indican 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 largos tiempos de exposición para la eliminación de los mismos.

La evolución del TOC y de la toxicidad durante la fotodegradación directa, tanto en aguas ultrapuras como en reales, indica que no se produce la transformación de los subproductos de oxidación a CO_2 en la extensión deseada, generándose, por lo tanto, fracciones de menor peso molecular que la molécula original que mantienen la

concentración de carbono orgánico total constante a lo largo de todo el tiempo de tratamiento, pudiendo dar lugar a compuestos farmacológicamente activos y de mayor toxicidad que el propio nitroimidazol original.

La concentración de nitroimidazoles muestra un efecto importante en la velocidad de fotodegradación de los mismos. El desarrollo matemático obtenido permite predecir la eficacia depurativa de la radiación UV en la eliminación de los cuatro nitroimidazoles estudiados de forma previa al tratamiento.

El estudio de la influencia del pH sobre los valores de los parámetros ϵ y k'_E muestra que no existe una tendencia general que describa el comportamiento que presentan los nitroimidazoles en función del pH. Los valores de las constantes de velocidad (k'_E) y de los rendimientos cuánticos (Φ) obtenidos para las diferentes especies de cada uno de los nitroimidazoles varían en un solo orden de magnitud, con valores mínimos para la forma iónica del TNZ y valores máximos para la forma iónica del MNZ.

Los componentes de la materia orgánica natural (ácido gálico, GAL, ácido tánico, TAN, y ácido húmico, HUM, pueden actuar como promotores y/o inhibidores de radicales $HO\cdot$ generados a través de la fotoproducción de H_2O_2 . Los resultados obtenidos muestran que la presencia de GAL presenta un comportamiento marcadamente diferente con respecto al TAN y HUM en relación a la velocidad de degradación del MNZ, aumentado la velocidad de eliminación del mismo a bajas concentraciones de GAL. Estos resultados parecen indicar que, en estas condiciones, el GAL está actuando, principalmente, como promotor de radicales $HO\cdot$, los cuales oxidan a las moléculas de MNZ. Por el contrario, la presencia de TAN o HUM disminuye la velocidad de degradación del MNZ, lo que sugiere un efecto predominante de su capacidad inhibidora de radicales $HO\cdot$, debido a la compleja estructura que presentan y a la alta reactividad que muestran frente a los radicales $HO\cdot$.

Las diferencias encontradas en la velocidad de degradación del MNZ en aguas de distinta procedencia y composición química no son muy acentuadas; sin embargo, se aprecia una leve disminución en la velocidad de degradación en el caso de aguas residuales, debido, principalmente, al efecto filtro de la radiación UV que presenta este tipo de aguas. La constante de velocidad de fotodegradación del MNZ en aguas subterráneas muestra un ligero aumento, sugiriendo una pequeña contribución de la fotodegradación indirecta del MNZ debido al tipo de MON presente en estas aguas y a

la elevada concentración de iones sulfato y nitrato susceptibles de ser transformados en radicales oxidantes.

Desde el punto de vista del mecanismo fotoquímico, los grupos electrón-donantes de los fotosensibilizadores de Tipo I pueden favorecer el mecanismo por transferencia de electrones a la hora de fotooxidar nitroimidazoles. Desde el punto de vista de la aplicabilidad, la baja eficiencia obtenida con la mayoría de los fotosensibilizadores empleados pone de manifiesto la necesidad de diseñar y analizar el comportamiento de nuevos fotosensibilizadores que mejoren la eliminación de nitroimidazoles de las aguas.

La velocidad de fotooxidación del MNZ se potencia en gran medida al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno presente en el sistema. La contribución de la fotólisis directa del MNZ en el sistema UV/H₂O₂ disminuye drásticamente al aumentar la concentración de H₂O₂; de hecho, cuando la relación molar entre MNZ y H₂O₂ es 1:1, la contribución de la reacción directa a la fotodegradación de MNZ no supera el 16 %, lo que indica la alta efectividad del H₂O₂ en la eliminación de MNZ debido a la generación de radicales HO·.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W.A.M. Hijnen, E.F. Beerendonk, G.J. Medema. Inactivation Credit of UV Radiation for Viruses, Bacteria and Protozoan (Oo)Cysts in Water: A Review. *Water Research*. 40, 3 (2006).
- [2] S.J. Kang, T.A. Allbaugh, J.W. Reynhout, T.L. Erickson, K.P. Olmstead, L. Thomas, P. Thomas. Selection of an Ultraviolet Disinfection System for a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Water Science and Technology*. 50, 163 (2004).
- [3] V. Lazarova, P. Savoye. Technical and Sanitary Aspects of Wastewater Disinfection by UV Irradiation for Landscape Irrigation. *Water Science and Technology*. 50, 203 (2004).
- [4] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill. Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups. *Environmental Science and Technology*. 38, 3933 (2004).
- [5] D.E. Latch, B.L. Stender, J.L. Packer, W.A. Arnold, K. McNeill. Photochemical Fate of Pharmaceuticals in the Environment: Cimetidine and Ranitidine. *Environmental Science and Technology*. 37, 3342 (2003).
- [6] J.L. Packer, J.J. Werner, D.E. Latch, K. McNeill, W.A. Arnold. Photochemical Fate of Pharmaceuticals in the Environment: Naproxen, Diclofenac, Clofibric Acid, and Ibuprofen. *Aquatic Sciences*. 65, 342 (2003).
- [7] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill. Photodegradation of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review. *Aquatic Sciences*. 65, 320 (2003).
- [8] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D.M. Imboden. *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons: New York (2003).
- [9] S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler, J. Hoigné. Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones. *Environmental Science and Technology*. 29, 1822 (1995).
- [10] S. Canonica, P.G. Tratnyek. Quantitative Structure-Activity Relationships for Oxidation Reactions of Organic Chemicals in Water. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 22, 1743 (2003).
- [11] A.C. Gerecke, S. Canonica, S.R. Muller, M. Scharer, R.P. Schwarzenbach. Quantification of Dissolved Natural Organic Matter (DOM) Mediated Phototransformation of Phenylurea Herbicides in Lakes. *Environmental Science and Technology*. 35, 3915 (2001).
- [12] R.G. Zepp, P.F. Schlotzhauer, R.M. Sink. Photosensitized Transformations Involving Electronic Energy Transfer in Natural Waters: Role of Humic Substances. *Environmental Science and Technology*. 19, 74 (1985).
- [13] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science and Technology*. 38, 5476 (2004).
- [14] W.H. Glaze, J. Kang, D.H. Chapin. Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science and Engineering*. 9, 335 (1987).
- [15] G.G. Choudhry, A.A.M. Roof, O. Hutzinger. Mechanisms in Sensitized Photochemistry of Environmental Chemicals. *Toxicological and Environmental Chemistry Reviews*. 2, 259 (1979).
- [16] R.G. Zepp, G.L. Baughman, P.F. Schlotzhauer. Comparison of Photochemical Behavior of various Humic Substances in Water: I. Sunlight Induced Reactions of Aquatic Pollutants Photosensitized by Humic Substances. *Chemosphere*. 10, 109 (1981).

- [17] S.E. Braslavsky. Glossary of Terms used in Photochemistry 3rd Edition: (IUPAC Recommendations 2006). Pure and Applied Chemistry. 79, 293 (2007).
- [18] C.S. Foote. Mechanisms of Photosensitized Oxidation. Science. 162, 963 (1968).
- [19] C.S. Foote. Definition of Type I and Type II Photosensitized Oxidation. Photochemistry and Photobiology. 54, 659 (1991).
- [20] C.S. Foote. Photosensitized Oxygenations and the Role of Singlet Oxygen. Accounts of Chemical Research. 1, 104 (1968).
- [21] C.M. Sharpless, K.G. Linden. Experimental and Model Comparisons of Low- and Medium-Pressure Hg Lamps for the Direct and H₂O₂ Assisted UV Photodegradation of N-Nitrosodimethylamine in Simulated Drinking Water. Environmental Science and Technology. 37, 1933 (2003).
- [22] D.P. Hessler, V. Gorenflo, F.H. Frimmel. Degradation of Aqueous Atrazine and Metazachlor Solutions by UV and UV/H₂O₂ - Influence of pH and Herbicide Concentration. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 21, 209 (1993).
- [23] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten. Phototransformation of Selected Pharmaceuticals during UV Treatment of Drinking Water. Water Research. 42, 121 (2008).
- [24] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, J.D. Méndez-Díaz, S. Canonica, U. von Gunten. Photooxidation of Naphthalenesulfonic Acids: Comparison between Processes Based on O₃, O₃/activated Carbon and UV/H₂O₂. Chemosphere. 68, 1814 (2007).
- [25] A. López, A. Bozzi, G. Mascolo, R. Ciannarella, R. Passino. UV and H₂O₂/UV Degradation of a Pharmaceutical Intermediate in Aqueous Solution. Annali Di Chimica. 92, 41 (2002).
- [26] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas. Pharmaceuticals in STP Effluents and their Solar Photodegradation in Aquatic Environment. Chemosphere. 50, 1319 (2003).
- [27] H. Shemer, Y.K. Kunukcu, K.G. Linden. Degradation of the Pharmaceutical Metronidazole Via UV, Fenton and Photo-Fenton Processes. Chemosphere. 63, 269 (2006).
- [28] DVGW. W 294. UV-Desinfektionsanlagen Für Die Trinkwasserversorgung - Anforderungen Und Prüfung. (1997).
- [29] ÖNorm. M 5873-1. Anlagen Zur Desinfektion Von Wasser Mittels Ultraviolett-Strahlen. (2001).
- [30] A. Cabaj, R. Sommer, D. Schoenen. Biosimetry: Model Calculations for u.v. Water Disinfection Devices with Regard to Dose Distributions. Water Research. 30, 1003 (1996).
- [31] R. Artinger, G. Buckau, S. Geyer, P. Fritz, M. Wolf, J.I. Kim. Characterization of Groundwater Humic Substances: Influence of Sedimentary Organic Carbon. Applied Geochemistry. 15, 97 (2000).
- [32] C. Steelink. Investigating Humic Acids in Soils. Analytical Chemistry. 74, 327A (2002).
- [33] G.G. Choudhry. Humic Substances. Structural Aspects, and Photophysical, Photochemical and Free Radical Characteristics. The Handbook of Environmental Chemistry.Vol.1C: The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles. 1 (1984).
- [34] W.J. Cooper, W. Song, M. Gonsior, D. Kalnina, B.M. Peake, S.P. Mezyk. Recent Advances in Structure and Reactivity of Dissolved Organic Matter in Natural Waters. Water Science and Technology: Water Supply. 8, 615 (2008).
- [35] A.A. Basfar, H.M. Khan, A.A. Al-Shahrani, W.J. Cooper. Radiation Induced Decomposition of Methyl Tert-Butyl Ether in Water in Presence of Chloroform: Kinetic Modelling. Water Research. 39, 2085 (2005).

- [36] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17, 513 (1988).
- [37] R.G. Zepp, G.L. Baughman, P.F. Schlotzhauer. Comparison of Photochemical Behavior of various Humic Substances in Water: II. Photosensitized Oxygenations. *Chemosphere.* 10, 119 (1981).
- [38] M.S. Simmons, R.G. Zepp. Influence of Humic Substances on Photolysis of Nitroaromatic Compounds in Aqueous Systems. *Water Research.* 20, 899 (1986).
- [39] P. Van Noort, R. Lammers, H. Verboom, E. Wondergem. Rates of Triplet Humic Acid Sensitized Photolysis of Hydrophobic Compounds. *Chemosphere.* 17, 35 (1988).
- [40] H. Zheng, C. Ye. Photodegradation of Acetochlor and Butachlor in Waters Containing Humic Acid and Inorganic Ion. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* 67, 601 (2001).
- [41] M. Zhan, X. Yang, Q. Xian, L. Kong. Photosensitized Degradation of Bisphenol A Involving Reactive Oxygen Species in the Presence of Humic Substances. *Chemosphere.* 63, 378 (2006).
- [42] G. Xu, F. Li, Q. Wang. Effect of Humic Acids on Photodegradation of Chloroacetanilide Herbicides Under UV Irradiation. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes.* 42, 165 (2007).
- [43] J.R. Garbin, D.M.B.P. Milori, M.L. Simões, W.T.L. da Silva, L.M. Neto. Influence of Humic Substances on the Photolysis of Aqueous Pesticide Residues. *Chemosphere.* 66, 1692 (2007).
- [44] W.J. Cooper, R.G. Zika. Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight. *Science.* 220, 711 (1983).
- [45] W.J. Cooper, R.G. Zika, R.G. Petasne, J.M.C. Plane. Photochemical Formation of H₂O₂ in Natural Waters Exposed to Sunlight. *Environmental Science and Technology.* 22, 1156 (1988).
- [46] M. Fukushima, K. Tatsumi. Photosensitized Production of Hydrogen Peroxide in the Aqueous System Containing Dissolved Organic Carbon. *Toxicological and Environmental Chemistry.* 69, 435 (1999).
- [47] K.P. Madden, H. Taniguchi. The Role of the DMPO-Hydrated Electron Spin Adduct in DMPO-·OH Spin Trapping. *Free Radical Biology and Medicine.* 30, 1374 (2001).
- [48] E. Finkelstein, G.M. Rosen, E.J. Rauckman. Spin Trapping of Superoxide and Hydroxyl Radical: Practical Aspects. *Archives of Biochemistry and Biophysics.* 200, 1 (1980).
- [49] A.P. Darmanyan, C.S. Foote. Solvent Effects on Singlet Oxygen Yield from n, π^* and π, π^* Triplet Carbonyl Compounds. *Journal of Physical Chemistry.* 97, 5032 (1993).
- [50] S. Canonica. Oxidation of Phenols by Triplet Aromatic Ketones in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry A.* 104, 1226 (2000).
- [51] S. Canonica, T. Kohn, M. Mac, F.J. Real, J. Wirz, U. Von Gunten. Photosensitizer Method to Determine Rate Constants for the Reaction of Carbonate Radical with Organic Compounds. *Environmental Science and Technology.* 39, 9182 (2005).
- [52] B.J. Brotherton. Inorganic Chemistry. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons (1994).
- [53] J.P. Hunt, H. Taube. The Photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. Quantum Yields, Tracer and Fractionation Effects. *Journal of the American Chemical Society.* 74, 5999 (1952).

- [54] J.H. Baxendale, J.A. Wilson. The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities. *Transactions of the Faraday Society*. 53, 344 (1957).
- [55] D.H. Volman, J.C. Chen. The Photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide in Aqueous Solutions of Allyl Alcohol at 2537 Å. *Journal of the American Chemical Society*. 81, 4141 (1959).
- [56] F.J. Beltrán, G. Ovejero, J.F. García-Araya, J. Rivas. Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 2. UV Radiation and Ozonation in the Presence of UV Radiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 34, 1607 (1995).
- [57] W.H. Glaze, F. Beltran, T. Tuhkanen, J. Kang. Chemical Models of Advanced Oxidation Processes. *Water Pollution Research Journal of Canada*. 27, 23 (1992).
- [58] F.J. Beltrán, G. Ovejero, J. Rivas. Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 3. UV Radiation Combined with Hydrogen Peroxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 35, 883 (1996).

CAPÍTULO VI

**ELIMINACIÓN DE
NITROIMIDAZOLES DE LAS AGUAS
MEDIANTE EL USO DE RADIACIÓN
GAMMA**

1. INTRODUCCIÓN

La gran eficiencia que presentan las tecnologías basadas en el uso de la radiación gamma en la eliminación de microcontaminantes persistentes en las aguas, está despertando una especial atención en la aplicación de estos sistemas de tratamiento en la eliminación de los compuestos farmacéuticos [1-4]. Aunque hoy en día existen algunas plantas de tratamiento de aguas en varios países que aplican este sistema, no están demasiado extendidas. El desconocimiento de esta tecnología, de sus rendimientos y de las condiciones de seguridad con las que se debe trabajar, hace que no esté totalmente difundida [2,3,5]. Las muy recientes y escasas publicaciones científicas sobre la aplicación de estos procesos tecnológicos para la eliminación de fármacos, resumidas en el Capítulo I (Tabla I.9), ponen de manifiesto la gran eficacia de los mismos.

Como se ha comentado en los Capítulos anteriores, los PAOs implican la generación *in situ* de radicales libres muy reactivos, principalmente el radical HO·, que reacciona rápidamente con los contaminantes. En algunos casos, la vía oxidativa de degradación de los contaminantes puede resultar muy lenta, siendo más favorable el empleo de especies reductoras como es el caso de los electrones solvatados (e_{aq}^-) o los átomos de hidrógeno. Por ello, el tratamiento de las aguas contaminadas mediante radiaciones ionizantes se plantea como una excelente alternativa, ya que la irradiación del agua da lugar a la formación simultánea de especies radicalarias oxidantes y reductoras. Por ello, a estas nuevas tecnologías se les conoce como Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción (PAO/Rs) [3].

Este Capítulo se centra en el uso de la radiación gamma como un Proceso Avanzado de Oxidación/Reducción (PAO/R) para la eliminación de nitroimidazoles. Los principales objetivos de este estudio son: (1) estudiar la cinética de descomposición de los nitroimidazoles, (2) analizar la influencia de las distintas variables operacionales, (3) investigar la descomposición y mineralización del Metronidazol, Dimetridazol y Tinidazol aplicando la radiación gamma en aguas potables y residuales y (4) evaluar los mecanismos de eliminación de nitroimidazoles mediante el uso de promotores y atrapadores de radicales durante irradiación gamma.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

Todos los reactivos químicos utilizados (ácido fosfórico, ácido clorhídrico, hidróxido sódico, peróxido de hidrógeno, tert-butanol, tiourea, acetonitrilo, acetato amónico y nitroimidazoles) fueron reactivos de grado analítico de alta pureza suministrados por Sigma-Aldrich. El agua ultrapura se ha obtenido de un equipo Milli-Q® (Millipore).

Los nitroimidazoles escogidos para este estudio han sido Metronidazol (MNZ), Dimetridazol (DMZ) y Tinidazol (TNZ). Las características y propiedades de estos nitroimidazoles, así como la estructura química de los mismos, se presentan en la Tabla II.1 y Figura II.1 del Capítulo 2.

2.2. Dispositivo experimental de irradiación gamma

Para las experiencias de irradiación gamma se ha usado una fuente radiactiva de ^{60}Co de alta energía (Unidad de Telecobaltoterapia Theratron 780/303) en el Hospital de San Cecilio (Granada, España). Al comienzo de la realización de las experiencias, la fuente radiactiva presentaba una actividad inicial de $2,22 \cdot 10^{14}$ Bq (6,000 Ci), con una tasa de dosis de 310 Gy/h a 20 cm de distancia de la fuente. La dosis absorbida se ha determinado mediante dosimetría utilizando la alanina-EPR (ISO/ASTM 51607:2003) [6]. Para las experiencias de irradiación gamma, las disoluciones de nitroimidazol se colocaron en capsulas selladas de 5 mL. Todas las muestras permanecieron a presión atmosférica, selladas con tapones de rosca para evitar la entrada de aire, y a temperatura ambiente ($22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$) durante la irradiación.

2.3. Recolección y caracterización de aguas

Para el análisis de la influencia de las aguas reales durante la irradiación gamma de nitroimidazoles, 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 VI.3 de este Capítulo se muestran las características químicas de estas aguas.

2.4. Determinación del parámetro G

El parámetro G es el rendimiento radioquímico de una reacción llevada a cabo mediante el uso de la radiación gamma y cuantifica la probabilidad de formación o conversión de una especie cuando se absorbe una energía de 100 eV en el medio. El parámetro G se calcula mediante la siguiente Ecuación [7,8]:

$$G = \frac{R \cdot N_{AV}}{D \cdot (6.24 \cdot 10^{16})} \quad (VI.1)$$

donde R es la diferencia de concentración de nitroimidazol ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), D es la dosis absorbida (Gy), N_{AV} es el número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas $\cdot \text{mol}^{-1}$) y $6.24 \cdot 10^{16}$ es el factor de conversión de unidades de 1 Gy a 100 eV/L. El valor de G suele mostrarse sin unidades, aunque puede expresarse en moléculas/100 eV. Algunos autores prefieren el uso de G en $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$, siendo el valor de 1 eV = $1.602 \cdot 10^{-19}$ J y 1 Gy = $1 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.5. Determinación de los valores $D_{0.5}$ y $D_{0.9}$

La constante de dosis, k (Gy^{-1}), se determina de la pendiente de la recta obtenida al representar el logaritmo (Ln) de la concentración de nitroimidazol (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 nitroimidazol (valores de $D_{0.5}$ y $D_{0.9}$), las cuales se han calculado mediante las Ecuaciones VI.2-3.

$$D_{0.5} = \frac{\text{Ln}2}{k} \quad (VI.2)$$

$$D_{0.9} = \frac{\text{Ln}10}{k} \quad (VI.3)$$

Los valores de $D_{0.5}$ y $D_{0.9}$ se han usado para analizar la cantidad de contaminante eliminado [9].

2.6. Métodos analíticos

2.6.1. Determinación de la concentración de nitroimidazol

La concentración de nitroimidazol se ha determinado mediante cromatografía líquida. El apartado 2.5.2 del Capítulo 4 describe en detalle las características del equipo y de la columna cromatográfica utilizada, así como el método y la fase móvil empleada.

2.6.2. Determinación de la concentración de carbono orgánico total

La medida del carbono orgánico total (TOC: Total Organic Carbon) se ha determinado mediante un equipo Shimadzu V-CSH con autosampler ASI-V. El método para su determinación se describe en el apartado 2.5.4 del Capítulo 4.

2.6.3. 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 2.4.6 del Capítulo 4.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Degradación de nitroimidazoles mediante radiación gamma

Cuando las moléculas de agua se exponen a radiaciones de alta energía se produce su ionización y excitación, lo que da lugar a la formación de electrones, radicales iónicos y radicales neutros que reaccionan con los solutos presentes en el agua (ver Fig. I.10 del Capítulo 1). Desde el punto de vista de la interacción de las radiaciones ionizantes, las aguas contaminadas se consideran disoluciones diluidas y, por lo tanto, prácticamente la totalidad de la energía suministrada se deposita sobre la molécula de agua, siendo despreciable la energía depositada sobre las moléculas de soluto. Así, la eliminación de los contaminantes de las aguas mediante el uso de radiaciones ionizantes se inicia por los productos primarios generados en la radiólisis del agua. En las Reacciones VI.4-12 se muestran las interacciones más relevantes entre estos productos primarios [11,12]. Los valores entre paréntesis de la Reacción VI.4 son los rendimientos radioquímicos (parámetro G) de las especies indicadas por cada 100 eV de energía absorbida a pH 7.



En la radiólisis del agua se forman, aproximadamente, la misma cantidad de especies oxidantes y reductoras. En presencia de oxígeno disuelto, las especies $\text{H}\cdot$ y e^-_{aq} reaccionan con O_2 para formar $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Reacciones VI.5-6). El radical $\text{HO}_2\cdot$ y su base conjugada $\text{O}_2^{\cdot-}$ se encuentran en equilibrio dependiendo del pH de la disolución (Reacción VI.7).



En la Figura VI.1 se muestra la curva de degradación de los nitroimidazoles mediante irradiación gamma en función de la dosis irradiada.

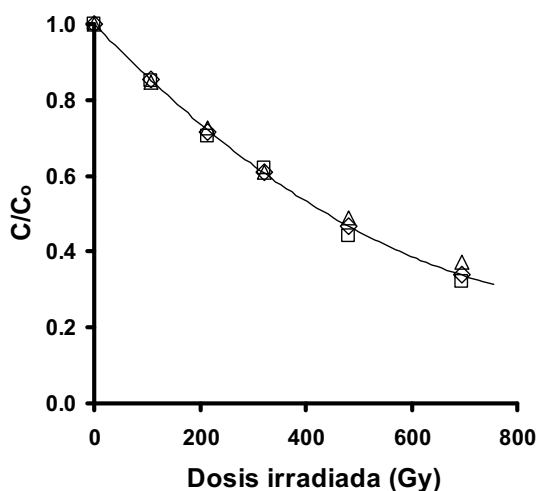


Figura VI.1. Degradación de los nitroimidazoles durante la irradiación gamma en agua ultrapura en función de la dosis irradiada. $[\text{nitroimidazol}]_0 = 140 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 6$; $T = 295 \text{ K}$; (\diamond), MNZ; (\square), DMZ; (\triangle), TNZ.

Como se observa en la Figura VI.1, la concentración de nitroimidazol disminuye con el aumento de la dosis absorbida. Así, después de 481 Gy de irradiación, se han degradado 75 μM de cada uno de los nitroimidazoles. Es interesante destacar que no se han detectado diferencias en el porcentaje de degradación de los nitroimidazoles estudiados, indicando que las diferencias que presentan el MNZ, DMZ y TNZ en la estructura química no resultan determinantes en la degradación de los mismos.

Para la mayoría de las descomposiciones radiolíticas, la concentración de los compuestos orgánicos disminuye exponencialmente con la dosis absorbida, como se observa en la Figura VI.1, y se pueden representar matemáticamente mediante la Ecuación VI.13. Esta ecuación exponencial es análoga a la ecuación de velocidad de reacción de pseudo-primer orden. La Ecuación VI.14, obtenida de la Ec. VI.13, se ha utilizado para calcular la constante de dosis, k , a partir del ajuste de los datos experimentales mediante regresión lineal por mínimos cuadrados.

$$C = C_0 e^{-kD} \quad (\text{VI.13})$$

$$\ln C = \ln C_0 - kD \quad (\text{VI.14})$$

En estas ecuaciones, C es la concentración de nitroimidazol después de la irradiación ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), C_0 es la concentración inicial de nitroimidazol ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), k es la constante de velocidad de degradación en función de la dosis irradiada (Gy^{-1}), y D es la dosis absorbida (Gy).

La eficiencia en la eliminación de nitroimidazoles se puede describir cuantitativamente mediante la determinación de los parámetros G y k , cuyos valores se muestran en la Tabla VI.1. Los valores obtenidos para estos parámetros son similares para los tres nitroimidazoles estudiados, con valores de k comprendidos entre 0.0014 y 0.0017 Gy^{-1} y valores de G comprendidos entre 1.27 y 1.36. Estos resultados indican que la presencia de diferentes grupos sustituyentes en los anillos aromáticos de estos nitroimidazoles no modifica significativamente la extensión de su eliminación, lo que puede ser debido a la similar reactividad que presentan los radicales $\text{HO}\cdot$ por estos tres compuestos. Así lo confirman los resultados expuestos en el Capítulo 4 y en un artículo publicado previamente [13] donde se muestran las constantes de velocidad de degradación radicalaria de MNZ, DMZ y TNZ, cuyos valores son: $4.4\cdot 10^{10}$, $5.6\cdot 10^{10}$ y $4.5\cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Muy recientemente, W. Song, W.J. Cooper y

colaboradores [2,14-16] han obtenido resultados similares para las constantes de velocidad radicalarias en el estudio de la irradiación gamma de diferentes grupos de fármacos.

Tabla VI.1. Parámetros obtenidos de la degradación de nitroimidazoles mediante irradiación gamma. $[\text{nitroimidazol}]_0 = 140 \mu\text{M}$. pH = 6; T = 295 K.

Nitroimidazol	G (695 Gy)	k (Gy⁻¹)	D_{0.5} (Gy)	D_{0.9} (Gy)	eliminado % (695 Gy)
MNZ	1.27	0.0016	433.2	1439.1	66.2
DMZ	1.36	0.0017	407.7	1354.5	67.8
TNZ	1.27	0.0014	495.1	1644.7	62.7

La constante de dosis, k, se ha usado para calcular, mediante las Ecuaciones VI.2-3, la dosis requerida para producir la degradación del 50 % y 90 % de nitroimidazol ($D_{0.5}$ y $D_{0.9}$). Los valores obtenidos de $D_{0.5}$ y $D_{0.9}$ (Tabla VI.1) son muy similares para todos los nitroimidazoles estudiados, lo que confirma la baja influencia de la estructura química de los nitroimidazoles en su degradación mediante el uso de la radiación gamma.

La eficiencia de la radiación gamma en la degradación de nitroimidazoles se ha evaluado comparando el porcentaje de eliminación (%) y el rendimiento radioquímico G en función de la dosis irradiada; los resultados obtenidos se presentan en la Figura VI.2. Los valores de G obtenidos en la degradación de nitroimidazoles mediante radiación gamma se encuentran comprendidos entre 2.08 y 1.27 para una dosis absorbida de 107 y 695 Gy, respectivamente.

Resulta interesante destacar que los valores de G disminuyen con el incremento de la dosis de radiación acumulada mientras que, al mismo tiempo, aumenta el porcentaje de nitroimidazol eliminado. De acuerdo con estos resultados, la eficiencia del proceso de irradiación gamma decrece con largos tiempos de exposición a la radiación. Esta tendencia se puede explicar por:

1. La competencia que existe entre los radicales generados en la radiólisis del agua por las moléculas de nitroimidazol.

2. La competencia entre el nitroimidazol y sus propios subproductos por las especies radicalarias [12].
3. Las reacciones de recombinación entre radicales, incluyendo $\text{HO}\cdot$, e_{aq}^- y $\text{H}\cdot$, como se muestra en las Reacciones VI.15-20 [17].

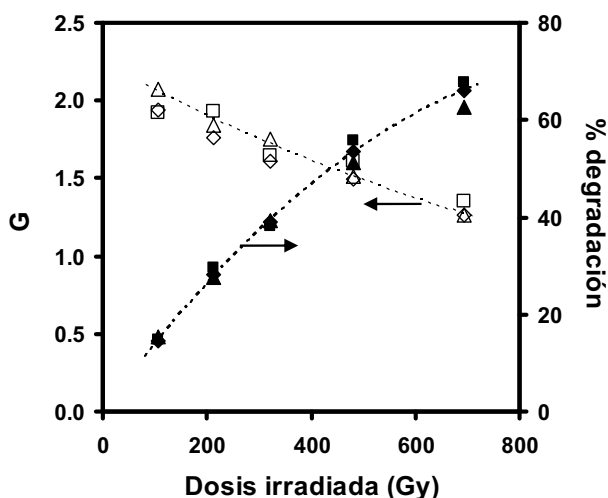
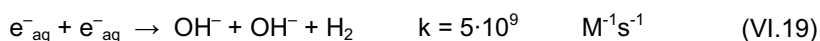
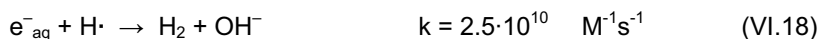
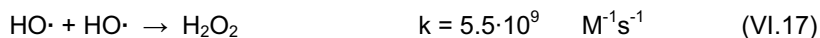
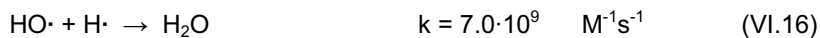
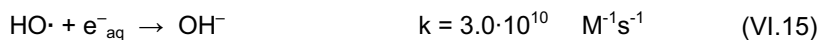


Figura VI.2. Valores de G (símbolos blancos) y porcentaje de degradación (símbolos negros) de MNZ (◇), DMZ (□) y TNZ (△) en función de la dosis de radiación gamma absorbida. $[\text{nitroimidazol}]_0 = 140 \mu\text{M}$; $\text{pH} = 6$; $T = 295 \text{ K}$.

Debido a que la concentración de especies radicalarias aumenta a grandes tasas de dosis de irradiación, la cinética de recombinación radical-radical también se incrementa, reduciendo la concentración efectiva de radicales que reaccionan con los nitroimidazoles.



3.2. Influencia de las distintas variables operacionales en el proceso de irradiación gamma de nitroimidazoles

Para realizar este estudio se ha seleccionado el metronidazol (MNZ) como compuesto modelo del grupo de los nitroimidazoles puesto que es el más representativo de esta familia de fármacos y ha sido detectado con más frecuencia en las aguas.

3.2.1. Influencia de la concentración de metronidazol

Las Figuras VI.3-4 y la Tabla VI.2 (experimentos 1-3) muestran los resultados de la degradación de MNZ mediante la irradiación gamma a diferentes concentraciones iniciales del mismo. Como se puede observar, la dosis de radiación necesaria para la degradación de MNZ no es proporcional a la concentración inicial de sustrato. Así, las dosis de radiación necesarias para la degradación del 50 % ($D_{0.5}$) de 65, 150 y 300 μM de MNZ han sido de 481, 625 y 955 Gy, respectivamente. Todos los datos experimentales (Fig. VI.3) se han ajustado correctamente a un modelo de reacción de pseudo-primer orden (Ec. VI.13-14), mostrando valores de coeficiente de correlación superiores a 0.993. Resulta interesante comprobar que, a bajas concentraciones iniciales, la velocidad de degradación de MNZ es más rápida para una misma dosis irradiada.

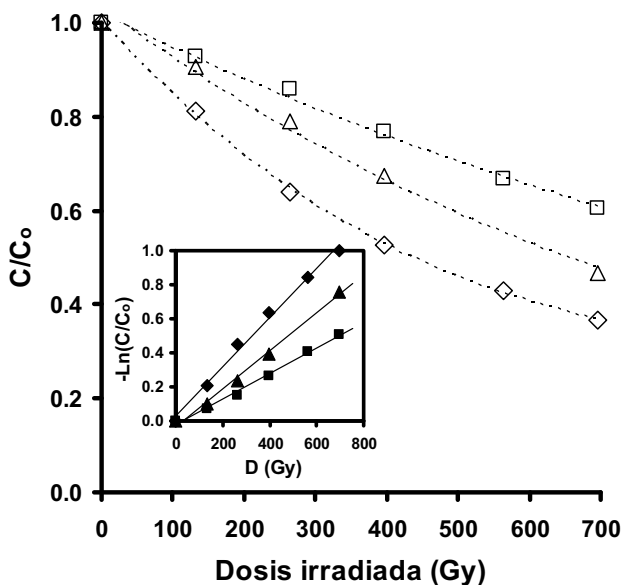


Figura VI.3. Influencia de la concentración inicial en la velocidad de degradación de MNZ mediante irradiación gamma. pH= 6.5; T= 295 K. (\diamond), 65 μM ; (Δ), 150 μM ; (\square), 300 μM .

En la Figura VI.4 se puede observar un incremento de la constante de dosis a bajas concentraciones iniciales de MNZ, lo que está de acuerdo con las conclusiones obtenidas por otros autores para otros compuestos [18,19]. Así, como muestran las Figuras VI.3-4, existe una fuerte dependencia entre la constante de dosis y la concentración inicial de contaminante.

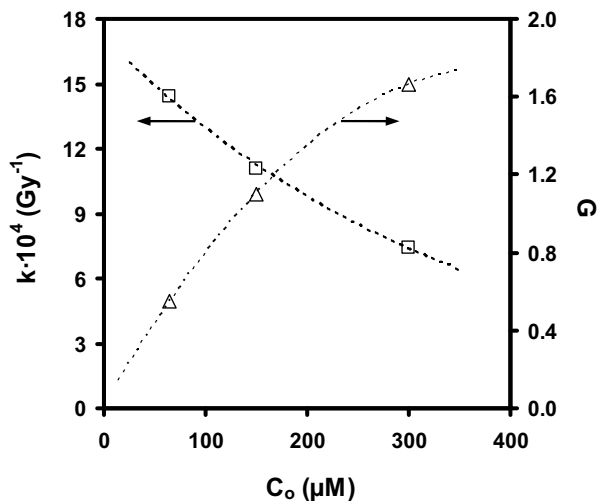


Figura VI.4. Irradiaciones gamma a diferentes concentraciones iniciales de MNZ. Relación entre los valores de k (\square), el parámetro G (\triangle) y la concentración inicial de MNZ. pH= 6.5; T= 295 K.

Se ha determinado el parámetro G a distintas concentraciones iniciales de MNZ para una dosis de radiación de 695 Gy (Tabla VI.2). Como se puede observar en la Figura VI.4, resulta interesante comprobar que, el valor del parámetro G se incrementa cuando la concentración inicial de MNZ es mayor, tendencia que ha sido observada previamente por Basfar y colaboradores [12,20-22] durante la irradiación de diferentes contaminantes como los trihalometanos, metil tert-butil eter, diazinon y atrazina. Esto es debido a que, a mayores concentraciones iniciales de MNZ, las especies radicalarias generadas en la radiólisis del agua (Reacciones VI.4-12) tienen una mayor probabilidad de reaccionar con las moléculas de MNZ, dando lugar a una elevada eficiencia en la eliminación del MNZ, como muestran los valores de G obtenidos.

Tabla VI.2. Datos obtenidos de los experimentos de irradiación de MNZ: Influencia de la concentración inicial de MNZ, pH, presencia de promotores y atrapadores de radicales.

Exp.	[MNZ] ₀ (μM)	pH	[H ₂ O ₂] (mM)	[t-BuOH] (M)	[tiourea] (M)	G	k (Gy ⁻¹)	D _{0.5} (Gy)	D _{0.9} (Gy)
1	65	6.5	0	0	0	0.550	0.00144	481.4	1599.0
2	150	6.5	0	0	0	1.102	0.00111	624.5	2074.4
3	300	6.5	0	0	0	1.664	0.00074	954.8	3171.8
4	140	11.3	0	0	0	0.848	0.00084	824.2	2737.9
5	140	5.8	0	0	0	1.266	0.00160	433.2	1439.1
6	140	2.7	0	0	0	1.672	0.00290	239.4	795.3
7	140	2.7	0.01	0	0	1.622	0.00294	235.7	782.9
8	140	2.7	0.1	0	0	1.703	0.00329	210.5	699.4
9	140	2.7	1	0	0	1.755	0.00389	178.1	591.8
10	140	2.7	2	0	0	1.759	0.00399	173.6	576.8
11	140	2.7	3	0	0	1.714	0.00359	192.8	640.6
12	140	2.7	5	0	0	1.964	0.00279	248.2	824.4
13	140	2.7	10	0	0	2.051	0.00281	246.7	819.6
14	140	2.7	20	0	0	1.828	0.00245	283.2	940.7
15	150	5.8	0	1	0	0.625	0.00056	1232.3	4093.8
15	150	5.8	0	0.1	0	0.082	0.00006	11216.7	37260.9
17	150	5.8	0	0.01	0	0.228	0.00018	3748.8	12453.2
18	150	5.8	0	0.001	0	0.890	0.00088	786.2	2611.8
19	150	5.8	0	0.0001	0	1.231	0.00142	486.5	1616.0
20	150	5.8	0	0	1	0.005	0.00000	–	–
21	150	5.8	0	0	0.1	0.007	0.00000	–	–
22	150	5.8	0	0	0.01	0.040	0.00002	28211.1	93715.1
23	150	5.8	0	0	0.001	0.069	0.00004	15794.6	52468.5
24	150	5.8	0	0	0.0001	0.739	0.00056	1232.0	4092.6

3.2.2. Influencia del pH del medio

Se ha analizado el efecto que produce el pH de la disolución en la degradación de MNZ mediante el uso de la radiación gamma. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura VI.5 y en la Tabla VI.2 (experimentos 4-6), e indican que la irradiación de MNZ en condiciones ácidas mejora notablemente la eficiencia del proceso. Así, como

se puede comprobar en la Figura VI.5, se logra una reducción del 86.6 % en la concentración de MNZ a un pH de 2.7 para una dosis total de irradiación de 695 Gy; mientras que, para la misma dosis total, el porcentaje de eliminación obtenido a pH de 5.8 y 11.3 ha sido de 66.2 y 44.3 %, respectivamente. Para explicar estos resultados es necesario considerar que los cambios que se producen en las concentraciones de H^+ y OH^- de la disolución modifican la composición de especies radicalarias generadas durante la irradiación gamma (Reacciones VI.4-12). Así, bajo condiciones ácidas de pH, y según la Reacción VI.11, aumenta la concentración relativa de $H\cdot$ y se incrementa el porcentaje de eliminación de MNZ, lo que demuestra la importancia del radical $H\cdot$ en el proceso de degradación de MNZ durante la irradiación gamma. Sin embargo, en medio alcalino, el radical $H\cdot$ reacciona rápidamente con OH^- para producir e_{aq}^- (Reacción VI.12), incrementando, así, la concentración de la especie e_{aq}^- , potenciando la probabilidad de recombinación entre $HO\cdot$ y e_{aq}^- (Reacción VI.15) y reduciendo la concentración efectiva de especies radicalarias como el $HO\cdot$, y, por lo tanto, el porcentaje de eliminación de MNZ a altos valores de pH.

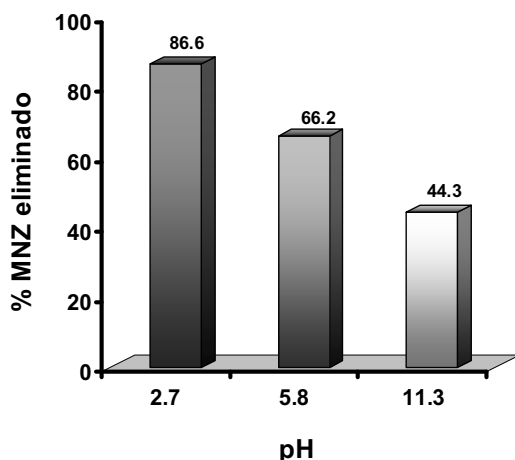


Figura VI.5. Porcentaje de MNZ eliminado mediante el uso de la radiación gamma a distintos valores de pH. $[MNZ]_0 = 140 \mu M$. Dosis total irradiada = 695 Gy. Tampón fosfato = 10 mM. $T = 295 K$.

3.2.3. Influencia de la presencia de H_2O_2 , terbutanol (t-BuOH) o tiourea en la velocidad de degradación de metronidazol

Cuando se irradian disoluciones diluidas de MNZ, la energía de la radiación ionizante es absorbida principalmente por las moléculas de agua, dando lugar a la formación de

varias especies reactivas primarias, $\text{HO}\cdot$, e_{aq}^- , $\text{H}\cdot$, y moléculas neutras, H_2 y H_2O_2 (Reacción VI.4). Como se ha comentado anteriormente, los valores entre paréntesis de la Reacción VI.4 son los rendimientos radioquímicos (parámetro G) de esas especies por cada 100 eV de energía absorbida a pH 7. Los valores de G se pueden ver afectados por múltiples factores, incluyendo la naturaleza química de la disolución, pH, aditivos, atmósfera, etc. Las especies reactivas, formadas durante la primera y segunda etapa de reacción de la radiólisis del agua (Fig. I.10), reaccionan con las moléculas de MNZ logrando su degradación. De acuerdo con el principio de competitividad de las cinéticas de reacción, la reacción predominante depende de los valores de la constante de velocidad de reacción y de las concentraciones de los componentes que participan en ella. La influencia de los distintos parámetros de irradiación y de los aditivos en la eficiencia de la degradación de MNZ se deduce de este comportamiento competitivo, por ejemplo, el efecto que produce la adición de H_2O_2 , t-BuOH y tiourea en la degradación de MNZ, motivo de estudio en este apartado.

Los resultados obtenidos al adicionar H_2O_2 al sistema se muestran en la Figura VI.6 y en la Tabla VI.2, experiencias 7-14. Una cantidad apropiada de H_2O_2 (1-2 mM) incrementa la degradación de MNZ, suministrando radicales $\text{HO}\cdot$ al medio (Reacción VI.21). Sin embargo, cuando la dosis de H_2O_2 excede de la concentración óptima del mismo, éste puede competir con el MNZ por los radicales $\text{HO}\cdot$ y $\text{H}\cdot$ (Reacciones VI.22-23) y, como resultado, reducir la eficiencia en la degradación de MNZ.

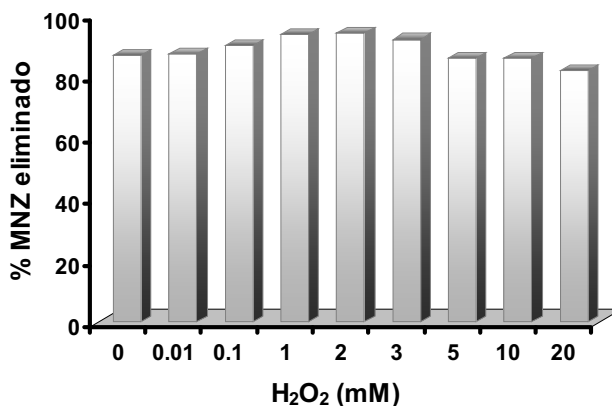
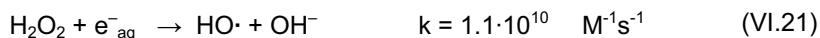


Figura VI.6. Porcentaje de MNZ eliminado mediante el uso de la radiación gamma a distintas concentraciones de H_2O_2 . $[\text{MNZ}]_0 = 140 \mu\text{M}$; pH= 2.7; T= 295 K. Dosis total irradiada = 695 Gy.



Los resultados obtenidos al adicionar diferentes concentraciones de atrapadores de radicales como son t-BuOH y tiourea se presentan en la Figura VI.7 y Tabla VI.2, experiencias 15-24. Tanto el t-BuOH como la tiourea reaccionan con los radicales HO·, e_{aq}⁻ y H·, aunque el t-BuOH reacciona más rápido con los radicales HO·, mientras que la tiourea es un buen atrapador de los tres radicales [4,12]. Ambos atrapadores de radicales presentan diferentes modelos de reacción (Reacciones VI.24-29), lo que explica las diferencias encontradas entre el t-BuOH y la tiourea en la descomposición radiolítica del MNZ.

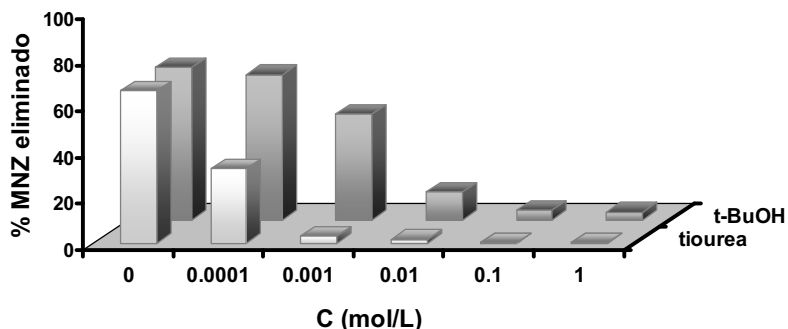
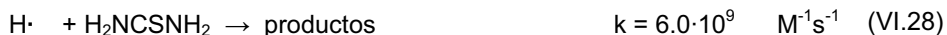
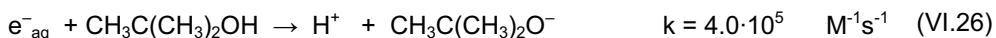
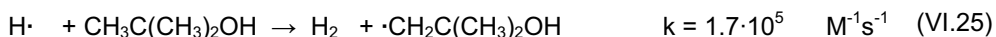
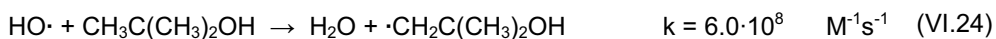


Figura VI.7. Porcentaje de MNZ eliminado mediante el uso de la radiación gamma a distintas concentraciones de t-BuOH y tiourea. [MNZ]₀ = 150 μM; pH = 6; T = 295 K. Dosis total irradiada = 695 Gy.

Los resultados obtenidos al adicionar t-BuOH muestran que los radicales HO· desempeñan un papel importante en la degradación de MNZ, ya que un incremento en la concentración de t-BuOH produce una reducción en el porcentaje de eliminación de MNZ. Los resultados obtenidos al adicionar tiourea como atrapador de radicales indican que las especies reactivas primarias, como e_{aq}⁻ y H·, también participan en la degradación de MNZ. Así, la adición de distintas concentraciones de tiourea, un buen atrapador de radicales e_{aq}⁻ y H·, en disoluciones de 150 μM de concentración inicial de MNZ, hace que se reduzca drásticamente la degradación de este antibiótico, sugiriendo que los radicales e_{aq}⁻ y H· se encuentran íntimamente relacionados con el

proceso de degradación de MNZ, más incluso que otros radicales como el HO· (Fig. VI.7).



3.3. Eliminación de metronidazol de las aguas reales mediante el uso de la radiación gamma. Influencia de la composición química del agua

Se han realizado experiencias de irradiación gamma con cuatro tipos de agua de diferente composición química (agua ultrapura, superficial, subterránea y residual) conteniendo MNZ. La caracterización química de estas aguas se muestra en la Tabla VI.3. Hay que destacar que el agua residual utilizada en este estudio, procedente del efluente secundario de una EDAR, se caracteriza por presentar una elevada concentración de carbono orgánico total (TOC), mientras que el agua superficial posee el mayor valor de pH.

Tabla VI.3. Composición química y capacidad inhibidora de radicales de las aguas.

Agua	pH	[HCO ₃ ⁻] (meq/L)	TOC (mg/L)	r _{HO·} (s ⁻¹)	r _{H·} (s ⁻¹)	r _{e·} (s ⁻¹)	r _{total} (s ⁻¹)
Ultrapura	5.8	0.0	0.0	1.11·10 ⁴	1.24·10 ⁴	3.65·10 ⁴	5.99·10 ⁴
Superficial	8.3	6.4	11.9	4.60·10 ⁸	8.99·10 ⁸	2.30·10 ⁷	1.38·10 ⁹
Subterránea	7.5	8.8	10.3	2.60·10 ⁸	1.30·10 ⁷	1.30·10 ⁷	2.86·10 ⁸
Residual	7.8	7.2	17.0	4.40·10 ⁹	2.20·10 ⁸	2.20·10 ⁸	4.84·10 ⁹

En la Figura VI.8 y en la Tabla VI.4 se presentan los resultados obtenidos de la irradiación gamma de las aguas ultrapura, superficial, subterránea y residual conteniendo MNZ. Como se puede observar en esta Figura, el porcentaje de degradación de MNZ es ligeramente menor en aguas superficiales y subterráneas que en agua ultrapura, y notablemente menor en agua residual.

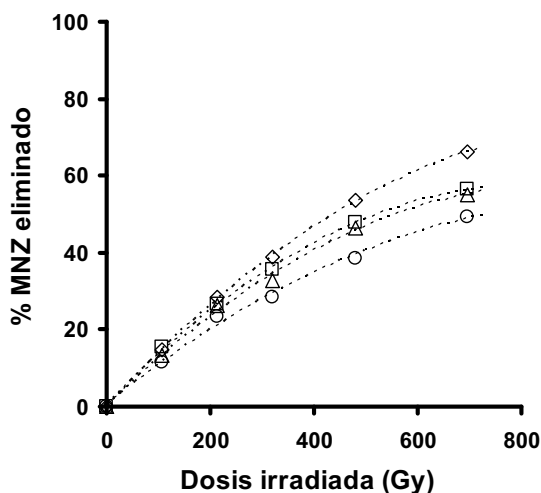


Figura VI.8. Efecto de la matriz química del agua en el porcentaje de MNZ eliminado mediante el uso de la radiación gamma. $[MNZ]_0 = 140 \mu M$. $T = 295 K$. (\diamond), agua ultrapura; (\square), superficial; (Δ), subterránea; (\circ), residual.

Tabla VI.4. Efecto de la composición química del agua en la eliminación de MNZ mediante irradiación gamma. $[MNZ]_0 = 140 \mu M$, $T = 295 K$.

Agua	k (Gy^{-1})	$D_{0.5}$ (Gy)	$D_{0.9}$ (Gy)
Ultrapura	0.0016	433.2	1439.1
Superficial	0.0011	630.1	2093.3
Subterránea	0.0011	630.1	2093.3
Residual	0.0009	770.2	2558.4

La menor eficacia de la radiación gamma en la degradación de MNZ en agua residual se puede atribuir, en gran parte, a la elevada concentración de materia orgánica natural, la cual compete con las moléculas de MNZ por los radicales generados en la disolución. Para cuantificar este efecto, se han determinado los valores de la capacidad inhibidora de las aguas para cada uno de los radicales ($HO\cdot$, $H\cdot$ y e_{aq}^-) mediante las Ecuaciones VI.30-32.

$$r_{HO\cdot} = k_{H^+} [H^+] + k_{TOC} [TOC] + k_{HCO_3^-} [HCO_3^-] \quad (VI.30)$$

Donde $k_{H^+} = 7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{TOC} = 2 \cdot 10^8 \text{ M}_c^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{HCO_3^-} = 8.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, y $[H^+]$, $[TOC]$ y $[HCO_3^-]$ son las concentraciones iniciales de esas especies en el sistema [11,12,24,25]. M_c es la molaridad de la materia orgánica natural, basado en los moles de carbono asumiendo 12 g/mol de C.

$$r_{H\cdot} = k_{H^+} [H^+] + k_{TOC} [TOC] + k_{HCO_3^-} [HCO_3^-] \quad (VI.31)$$

Donde $k_{H^+} = 7.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{TOC} = 1.7 \cdot 10^7 \text{ M}_c^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{HCO_3^-} = 4.4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, y $[H^+]$, $[TOC]$ y $[HCO_3^-]$ son las concentraciones iniciales de esas especies en el sistema [11,12].

$$r_{e_{aq}^-} = k_{H^+} [H^+] + k_{TOC} [TOC] + k_{HCO_3^-} [HCO_3^-] \quad (VI.32)$$

Donde $k_{H^+} = 2.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{TOC} = 1 \cdot 10^7 \text{ M}_c^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{HCO_3^-} = 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, y $[H^+]$, $[TOC]$ y $[HCO_3^-]$ son las concentraciones iniciales de esas especies en el sistema [11,12].

La Tabla VI.3 muestra los resultados obtenidos al aplicar estas ecuaciones en dichas aguas. De acuerdo con los datos obtenidos, hay que destacar que:

- i) La capacidad inhibidora de radicales $HO\cdot$ y e_{aq}^- del agua residual es la mayor de las aguas estudiadas, mientras que, el valor de $r_{H\cdot}$ es más alto para las aguas superficiales que para las demás aguas.
- ii) El valor de la capacidad inhibidora total (r_{total}) es mayor en aguas residuales, seguido de las aguas superficiales y subterráneas.

Los valores de la capacidad inhibidora de las aguas obtenidos (Tabla VI.3) pueden explicar los resultados presentados en la Figura VI.8 y en la Tabla VI.4. Resultados similares han sido publicados por Westerhoff y colaboradores [23] en el estudio de las constantes de velocidad de reacción del radical $HO\cdot$ frente al ácido fúlvico y otros componentes de la materia orgánica natural.

La presencia de la materia orgánica en las aguas es un serio problema puesto que representa una fuente de carbono para numerosos microorganismos patógenos presentes en el medio, causando su rápido crecimiento y, por lo tanto, la necesidad de añadir altas dosis de cloro residual. Por ello, la efectividad de un sistema de tratamiento de aguas no se establece, sólomente, por su poder para degradar los contaminantes, sino también, por su capacidad para generar productos de degradación menos tóxicos que el contaminante de partida y eliminarlos del medio, disminuyendo, por lo tanto, la concentración de carbono orgánico total del sistema.

En las Figuras VI.9-10 se representa la evolución de la concentración de carbono orgánico total presente en el medio y la toxicidad de los productos de degradación del MNZ, respectivamente, en función de la dosis irradiada para cada tipo de agua estudiada.

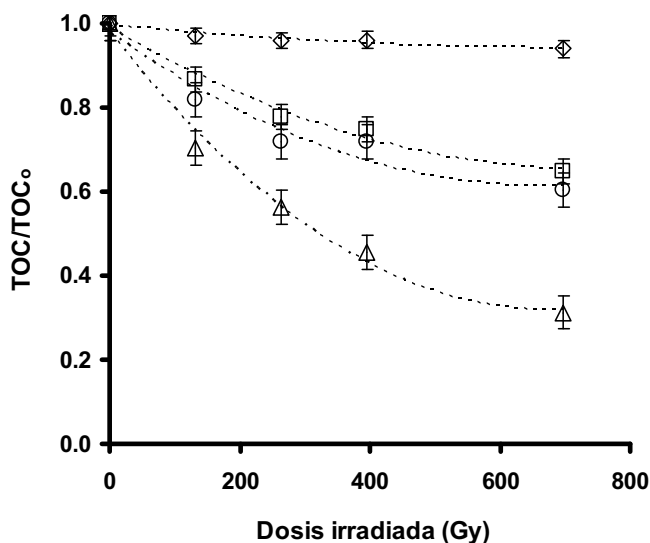


Figura VI.9. Evolución de la concentración relativa de carbono orgánico total durante la irradiación gamma de MNZ en diferentes tipos de aguas. $[MNZ]_0 = 140 \mu M$. $T = 295 K$. (◇), agua ultrapura; (□), superficial; (△), subterránea; (○), residual.

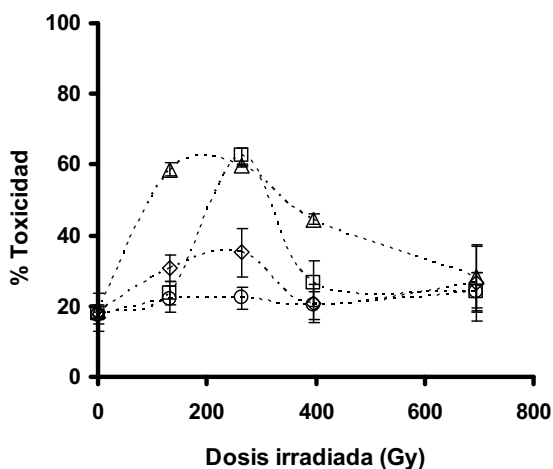


Figura VI.10. Toxicidad, expresada en porcentaje de inhibición de la bacteria *V. fischeri*, durante la irradiación gamma de MNZ en diferentes tipos de aguas. $[MNZ]_0 = 140 \mu M$. $T = 295 K$. (\diamond), agua ultrapura; (\square), superficial; (Δ), subterránea; (\circ), residual.

Los resultados presentados en las Figuras VI.9-10 muestran que:

- i) Los subproductos de la degradación de MNZ durante la irradiación gamma no son mineralizados de forma notable (agua ultrapura), sin embargo, la materia orgánica disuelta presente en las aguas naturales y residuales puede ser eliminada mediante la radiación gamma. Así, la irradiación del agua subterránea puede reducir la concentración de TOC alrededor de un 70 % cuando se usa una dosis de irradiación de 700 Gy, incrementando, por lo tanto, la eficiencia del sistema. Este efecto se puede atribuir principalmente a la elevada reactividad que presentan los radicales $HO\cdot$ frente a la materia orgánica disuelta, como se ha discutido previamente.
- ii) Dependiendo de la dosis irradiada, los subproductos generados durante la irradiación de MNZ pueden ser más tóxicos que el propio MNZ inicial. Así, la toxicidad del sistema aumenta ligeramente con largos tiempos de tratamiento hasta una dosis de irradiación entre 200 y 300 Gy, aunque, para dosis mayores, la toxicidad del sistema se reduce. Por lo tanto, considerando la toxicidad del sistema como único criterio de evaluación, el tratamiento de aguas mediante el uso de la radiación gamma podría no ser el método más favorable para eliminar MNZ de las aguas naturales y residuales.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que la concentración de nitroimidazol decrece con el aumento de la dosis absorbida. No se han detectado diferencias significativas entre las constantes cinéticas de radiación de los nitroimidazoles estudiados ($0.0014 - 0.0017 \text{ Gy}^{-1}$). Los valores del parámetro G de la descomposición radiolítica de los nitroimidazoles estudiados se encuentran comprendidos entre 2.08 y 1.27 para dosis absorbidas de 107 y 695 Gy, respectivamente. La eficiencia de la radiación gamma en la degradación de los nitroimidazoles disminuye con largos tiempos de irradiación.

La degradación de MNZ se ha analizado también bajo distintas condiciones experimentales: pH, promotores de radicales (H_2O_2) y atrapadores de radicales (t-BuOH, tiourea) para determinar los mecanismos involucrados en la irradiación gamma de MNZ. Se ha observado que el porcentaje de eliminación es mayor bajo condiciones ácidas que en medio neutro o alcalino. Los resultados presentados muestran que, a las concentraciones adecuadas, el H_2O_2 incrementa la degradación de MNZ mediante la producción adicional de $\text{HO}\cdot$; sin embargo, cuando se excede la concentración óptima, disminuye la eficacia de dicha degradación. La presencia de t-BuOH (atrapador del radical $\text{HO}\cdot$) y tiourea (atrapador de $\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$ y e^-_{aq}) reduce la velocidad de eliminación de MNZ, lo que indica que la degradación de este contaminante puede seguir dos vías de reacción: oxidación mediante los radicales $\text{HO}\cdot$ y reducción por las especies $\text{H}\cdot$ y e^-_{aq} .

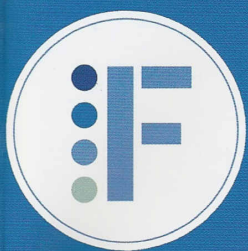
Se ha evaluado la influencia de la composición química del agua en la irradiación de MNZ, comprobando que el porcentaje de eliminación del MNZ es ligeramente menor en aguas naturales (superficial y subterránea) que en agua ultrapura y considerablemente menor en aguas residuales. Esta variación en la degradación de MNZ se debe, principalmente, a la distinta capacidad inhibidora de radicales que presenta cada tipo de agua. Independientemente de la naturaleza química del agua, la irradiación gamma de MNZ puede lograr i) una reducción de la concentración de carbono orgánico total, y ii) una disminución de la toxicidad de los subproductos de degradación con altas dosis de irradiación absorbidas.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, M. Gamal El-Din. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*. 28, 353 (2006).
- [2] W. Song, W. Chen, W.J. Cooper, J. Greaves, G.E. Miller. Free-Radical Destruction of β -Lactam Antibiotics in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry A*. 112, 7411 (2008).
- [3] W.J. Cooper, S.P. Mezyk, J.R. Peller, S.K. Cole, W. Song, B.J. Mincher, B.M. Peake. *Studies in Radiation Chemistry: Application to Ozonation and Other Advanced Oxidation Processes*. *Ozone: Science and Engineering*. 30, 58 (2008).
- [4] S. Yu, B. Lee, M. Lee, I.H. Cho, S.W. Chang. Decomposition and Mineralization of Cefaclor by Ionizing Radiation: Kinetics and Effects of the Radical Scavengers. *Chemosphere*. 71, 2106 (2008).
- [5] M.M. Huber, S. Canonica, G.Y. Park, U. Von Gunten. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science and Technology*. 37, 1016 (2003).
- [6] ISO/ASTM 51607:2003. Standard Practice for use of an Alanine-EPR Dosimetry System. In: *Standards on Dosimetry for Radiation Processing: ISO/ASTM International*, West Conshohocken, PA, USA. (2004).
- [7] J.W.T. Spinks, R.J. Woods. *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1990).
- [8] R.J. Woods, A.K. Pikaev. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, Wiley, New York (1994).
- [9] W.J. Cooper, E.M. Cadavid, M.G. Nickelsen, K. Lin, C.N. Kurucz, T.D. Waite. Removing THMs from Drinking Water using High-Energy Electron-Beam Irradiation. *Journal / American Water Works Association*. 85, 106 (1993).
- [10] ISO 11348-2. 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).
- [11] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17, 513 (1988).
- [12] A.A. Basfar, H.M. Khan, A.A. Al-Shahrani, W.J. Cooper. Radiation Induced Decomposition of Methyl Tert-Butyl Ether in Water in Presence of Chloroform: Kinetic Modelling. *Water Research*. 39, 2085 (2005).
- [13] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo. Removal of Pharmaceutical Compounds, Nitroimidazoles, from Waters by using the ozone/carbon System. *Water Research*. 42, 4163 (2008).
- [14] W. Song, W.J. Cooper, S.P. Mezyk, J. Greaves, B.M. Peake. Free Radical Destruction of β -Blockers in Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology*. 42, 1256 (2008).
- [15] W. Song, W.J. Cooper, B.M. Peake, S.P. Mezyk, M.G. Nickelsen, K.E. O'Shea. Free-Radical-Induced Oxidative and Reductive Degradation of N,N'-Diethyl-m-Toluamide (DEET): Kinetic Studies and Degradation Pathway. *Water Research*. 43, 635 (2009).
- [16] B. Razavi, W. Song, W.J. Cooper, J. Greaves, J. Jeong. Free-Radical-Induced Oxidative and Reductive Degradation of Fibrate Pharmaceuticals: Kinetic Studies and Degradation Mechanisms. *Journal of Physical Chemistry A*. 113, 1287 (2009).

- [17] K. Lin, W.J. Cooper, M.G. Nickelsen, C.N. Kurucz, T.D. Waite. Decomposition of Aqueous Solutions of Phenol using High Energy Electron Beam Irradiation - A Large Scale Study. *Applied Radiation and Isotopes*. 46, 1307 (1995).
- [18] B.J. Mincher, R.R. Brey, R.G. Rodriguez, S. Pristupa, A. Ruhter. Increasing PCB Radiolysis Rates in Transformer Oil. *Radiation Physics and Chemistry*. 65, 461 (2002).
- [19] B. Lee, M. Lee. Decomposition of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) by Gamma Irradiation. *Environmental Science and Technology*. 39, 9278 (2005).
- [20] A.A. Basfar, H.M. Khan, A.A. Al-Shahrani. Trihalomethane Treatment using Gamma Irradiation: Kinetic Modeling of Single Solute and Mixtures. *Radiation Physics and Chemistry*. 72, 555 (2005).
- [21] A.A. Basfar, K.A. Mohamed, A.J. Al-Abduly, T.S. Al-Kuraiji, A.A. Al-Shahrani. Degradation of Diazinon Contaminated Waters by Ionizing Radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 76, 1474 (2007).
- [22] A.A. Basfar, K.A. Mohamed, A.J. Al-Abduly, A.A. Al-Shahrani. Radiolytic Degradation of Atrazine Aqueous Solution Containing Humic Substances. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 72, 948 (2009).
- [23] P. Westerhoff, S.P. Mezyk, W.J. Cooper, D. Minakata. Electron Pulse Radiolysis Determination of Hydroxyl Radical Rate Constants with Suwannee River Fulvic Acid and Other Dissolved Organic Matter Isolates. *Environmental Science and Technology*. 41, 4640 (2007).
- [24] J. Hoigné, H. Bader. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. I. Non-Dissociating Organic Compounds. *Water Research*. 17, 173 (1983).
- [25] J. Hoigné, H. Bader. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water. II. Dissociating Organic Compounds. *Water Research*. 17, 185 (1983).

**ARTÍCULOS PUBLICADOS HASTA
LA FECHA**



INDUSTRIA FARMACÉUTICA

Equipos • Procesos • Tecnología

Año XXII

Órgano difusor **AEFI**

INDUSTRIA FARMACÉUTICA
convoca los 1^{os} Premios
a la Calidad e Innovación
Tecnológica

REPORTAJES/ ENTREVISTAS

- Entrevista con Martí Pujol,
Presidente del XXVII
Symposium de AEFI

TECNOLOGÍA FARMACÉUTICA

- Eliminación de
compuestos farmacéuticos
de las aguas por adsorción
en carbón activado y
degradación de ozono
- La microfluidica

FARMACOLOGÍA/ BIOQUÍMICA

- Presente y futuro
de los nanosistemas
farmacéuticos en
farmacoterapia

GESTIÓN/ECONOMÍA FARMACÉUTICA

- La participación de la
industria farmacéutica y
de biotecnología en el 7^o
Programa Marco (7^o PM)
de Investigación de la
Comisión Europea

**EMPRESAS
EQUIPOS Y PROCESOS
CIRCULAR AEFI
DIRECTORIO**



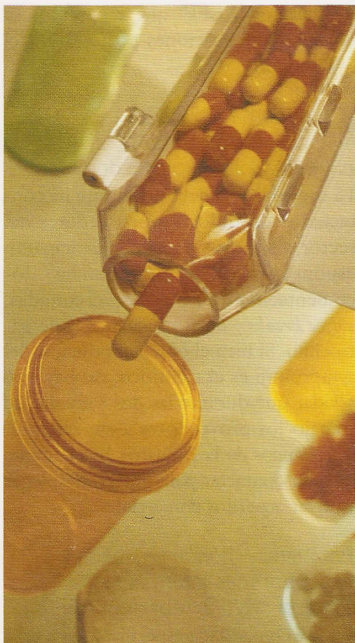
Echando raíces

con el trabajo bien hecho

Especialistas en Agua para la Industria Farmacéutica

Afarvi 
Ingeniería y Servicios | Tratamiento de Agua

Tel.: 91 358 87 21 - Fax: 91 629 33 35
e-mail: afarvi@afarvi.com



Tecnología Farmacéutica

Eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas por adsorción en carbón activado y degradación con ozono

M. SÁNCHEZ-POLO, G. PRADOS-JOYA, J. RIVERA-UTRILLA,
M.A. FERRO-GARCÍA, M.I. BAUTISTA-TOLEDO,
J.J. LÓPEZ-PEÑALVER Universidad de Granada
Y C. GÓMEZ MERLO DE LA FUENTE

Aguas y Servicios de la Costa Tropical de Granada A.I.E., Motril (Granada)

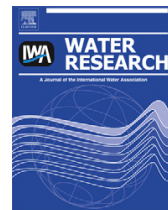
En el presente trabajo se ha estudiado la eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas, usando los nitroimidazoles como compuestos modelo, mediante los procesos de adsorción sobre carbón activado y ozonización.

Los hábitos actuales en nuestra sociedad están generando una serie de nuevos contaminantes, de los cuales se desconocen los efectos potenciales tanto sobre el medio ambiente como sobre la salud humana a corto, medio o largo plazo, y sobre los que no existe una regulación legal que determine las concentraciones máximas admisibles de los mismos en el medio ambiente [1, 2 y 3]. Estas nuevas sustancias son compuestos químicos que son añadidos a cosméticos (cremas, perfumes, maquillajes), productos domésticos (desengrasantes, limpia cristales) y, principalmente, productos farmacéuticos, los cuales son de muy diversa índole y han surgido muy recientemente con el objetivo de ampliar sus rendimientos, mejorar sus propiedades y adaptarse a las nuevas enfermedades.

De todos los contaminantes orgánicos emergentes, los que probablemente suscitan más preocupación en la actualidad, son los productos farmacéuticos [1 y 3]. Este hecho es debido principalmente a la gran variedad de compuestos existentes y al elevado consumo observado de los mismos en los últimos años. Así, actualmente en la Unión Europea

se utilizan más de 3.000 sustancias con este fin, estimándose la producción anual de los mismos destinada exclusivamente a consumo humano, en 100 toneladas por año y por país miembro.

El gran consumo de fármacos ha provocado que éstos se hayan detectado en elevadas concentraciones en las aguas destinadas a consumo humano, deteriorando, por tanto, la calidad de las mismas. La mayoría de estos contaminantes presentan una baja biodegradabilidad [3] y alta toxicidad [4], mostrando características mutagénicas y carcinogénicas [5]. Lamentablemente, estudios previos han demostrado que el uso de sistemas de tratamiento convencionales [4 y 6], basados principalmente en el uso de microorganismos, resulta inadecuado para destruir efectivamente este tipo de compuestos orgánicos debido, básicamente, a su compleja estructura molecular. Así, en los efluentes procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales de varias ciudades europeas se ha detectado la presencia de 26 agentes farmacéuticos que pertenecen a 5 clases terapéuticas distintas, antibióticos, betabloqueantes, antisépticos, antiépilepticos y anti-

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system

M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla*, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo

Inorganic Chemistry Department, Faculty of Science, University of Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 February 2008

Received in revised form

26 May 2008

Accepted 30 May 2008

Available online 2 July 2008

Keywords:

Nitroimidazoles

Ozonation

Activated carbon

HO[•] radicals

ABSTRACT

The main objective of this study was to analyze the effectiveness of technologies based on the use of ozone and activated carbon for the removal of nitroimidazoles from water, considering them as model of pharmaceutical compounds. A study was undertaken of the influence of the different operational variables on the effectiveness of each system studied (O₃, O₃/activated carbon), and on the kinetics involved in each process. Ozone reaction kinetics showed that nitroimidazoles have a low reactivity, with k_{O_3} values $<350 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ regardless of the nitroimidazole and solution pH considered. However, nitroimidazoles have a high affinity for HO[•] radicals, with radical rate constant (k_{HO}) values of around $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Among the nitroimidazole ozonation by-products, nitrate ions and 3-acetyl-2-oxazolidinone were detected. The presence of activated carbon during nitroimidazole ozonation produces (i) an increase in the removal rate, (ii) a reduction in the toxicity of oxidation by-products, and (iii) a reduction in the concentration of dissolved organic matter. These results are explained by the generation of HO[•] radicals at the O₃-activated carbon interface.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

New contaminants are being generated whose potential short-, medium- and long-term effects on human health are unknown and whose maximum permissible concentrations in the environment are not legally regulated (Richardson and Bowron, 1985; Halling-Sørensen et al., 1998; Calamari, 2002). Some of these emerging contaminants have been present in waters for decades but are only now beginning to be detected and recognized as potentially dangerous contaminants. Following the precautionary principle, the European Union Water Framework Directive (EUWFD) updates the list of priority substances every 4 years. Recent additions to the list include pharmaceutical and personal care products (PPCPs), i.e., compounds present in cosmetics (creams, perfumes, make-up), domestic products (degreasers, glass cleaners,

detergents) and, especially, in novel pharmaceutical products designed to have enhanced effects and properties and to combat new diseases.

Among these emerging organic contaminants, concerns have been especially aroused by pharmaceutical products and their metabolites (Richardson and Bowron, 1985; Halling-Sørensen et al., 1998; Calamari, 2002). This is mainly due to the large variety of these compounds and their high consumption over the past few years. It has been estimated that approximately 6 million of PPCPs are commercially available worldwide, with an annual 3–4% increase in the weight of pharmaceutical compounds consumed (Daughton, 2004). Thus, the current annual consumption of antibiotics is estimated to be more than 10,000 tons in the European Union (Kümmerer, 2001) including 600 tons in Germany and more than 300 tons each in France, Italy, and Spain (Ellis, 2006).

* Corresponding author. Tel.: +34 958248523; fax: +34 958248526.

E-mail address: jrivera@ugr.es (J. Rivera-Utrilla).

0043-1354/\$ – see front matter © 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.watres.2008.05.034

This situation has led to the detection of high concentrations of these compounds in urban wastewaters, estimated to have an antibiotic content of 50 µg/L (Kümmener, 2001). Their persistence in waters means that resistance to antibiotics not only affects the individuals misusing these products but also the general population (Kümmener, 2004). The majority of these antibiotics, e.g., quinolones, nitroimidazoles, and sulfonamides, have low biodegradability (Richardson and Bowron, 1985; Kümmener et al., 2000) and high toxicity (Kümmener et al., 2000) and show mutagenic and carcinogenic properties (Bendesky et al., 2002). Unfortunately, as demonstrated by previous studies, conventional treatment systems (Kümmener et al., 2000; Carballa et al., 2004), mainly based on the use of microorganisms, have proven inadequate to effectively destroy this type of organic compound, largely because of their complex molecular structure. Thus, effluents from wastewater treatment plants in several European cities have shown the presence of 26 pharmaceutical products belonging to five different therapeutic types, i.e., antibiotics, beta-blockers, antiseptics, antiepileptics and anti-inflammatories. Among the antibiotics, nitroimidazoles are detected in waters, at concentrations of 0.1–90.2 µg/L (Lindberg et al., 2004). These compounds are widely used to treat infections caused by anaerobic and protozoan bacteria, e.g., *Trichomonas vaginalis* and *Giardia lamblia* (Tally and Sullivan, 1981; Lau et al., 1992). Besides their use as antibiotics in human beings, nitroimidazoles are also added to poultry and fish feed, leading to their accumulation in the animals, in the water of fish-farms, and, especially, in effluents from meat industries (Kümmener, 2001).

There are few data on the capacity of different treatment systems to remove nitroimidazoles, which were only recently detected in waters (Bendesky et al., 2002; Wennmalm and Gunnarsson, 2005). Because of their complex chemical structure, it is suspected that some of these systems may not be very effective in their removal. It is therefore necessary to seek new technologically viable and economically feasible alternatives to effectively remove these contaminants from waters.

The main objective of this study was to analyze the efficacy of ozone- and activated carbon-based technologies to remove nitroimidazoles from waters, considering these pharmaceutical compounds as one of the relevant groups. The influence of operational variables on the efficacy of these systems (ozone, O₃/activated carbon) was examined, and the kinetics and mechanisms involved in each process were determined.

2. Experimental

2.1. Reagents

All of the chemical reagents used (indigo, *tert*-butanol (*t*-BuOH), phosphoric acid, hydrochloric acid, sodium hydroxide, hydrogen peroxide, methanol, dichloromethane, *para*-chlorobenzoic acid (*p*CBA), acetonitrile, and ammonium acetate) were high-purity analytical grade reagents supplied

by Sigma–Aldrich. The ultrapure water was obtained from a Milli-Q[®] system (Millipore).

2.2. Pharmaceuticals

The nitroimidazoles selected for this study were as follows. (i) Metronidazole (MNZ), (ii) Dimetridazole (DMZ), (iii) Tinidazole (TNZ) and (iv) Ronidazole (RNZ), all supplied by Sigma–Aldrich. The chemical structure and the characteristics of these compounds are displayed in Fig. 1 and Table 1, respectively.

2.3. Chemical and textural characterization of activated carbons

Three activated carbons were used in the study, two commercial carbons from Sorbo (S) and Merck (M) and a third carbon prepared in our laboratory by chemical activation of petroleum coke (C) with KOH (Sánchez-Polo and Rivera-Utrilla, 2006). Particle size of carbons was 0.45–1 mm.

Activated carbons were chemically and texturally characterized (surface area, volume of pores accessible to water, elemental analysis, ash content, surface oxygenated groups and pH of point of zero charge). A detailed description of the techniques and methods used for this characterization was previously published (Walker et al., 1988; Sánchez-Polo and Rivera-Utrilla, 2006). Data obtained from this characterization are shown in Table 2.

2.4. Ozonation experimental setup

2.4.1. Batch ozonation experiments

The experimental system for nitroimidazole ozonation basically consisted of an ozone generator, a 2-L reactor with agitator and UV–Vis Genesys 5 spectrophotometer. Ozone was generated from oxygen by means of an OZOKAV ozonator with a maximum capacity of 76 mg/min. The reactor was covered for temperature control and was equipped with gas inlet and outlets, agitation system, and reagent and sampling dispensers.

In each experiment, the reactor was filled with 2 L of 50 mM phosphate-regulating solution at the desired pH. Once ozone partial pressure and temperature (25 °C) were adjusted, ozone was supplied to the reactor for 35 min until saturation of the solution. Then, 15–30 mL of concentrated nitroimidazole solution was injected to obtain the desired initial concentration in the reactor. In the system based on the simultaneous use of ozone and activated carbon, 0.25–0.50 g L⁻¹ of granular activated carbon (GAC) was also added at this time. The nitroimidazole concentration selected is too high compared to concentrations detected in environmental samples, however, it was chosen to get the oxidation kinetic data properly. Samples were taken from the reactor at regular time intervals to measure (i) nitroimidazole concentration, (ii) oxidation by-products, (iii) total organic carbon, (iv) toxicity of oxidation by-products, and (v) dissolved ozone concentration. The ozonation reaction was stopped by adding sodium nitrite (1 g L⁻¹) or, for the toxicity tests, by bubbling a stream of N₂ (g) for 5 min.

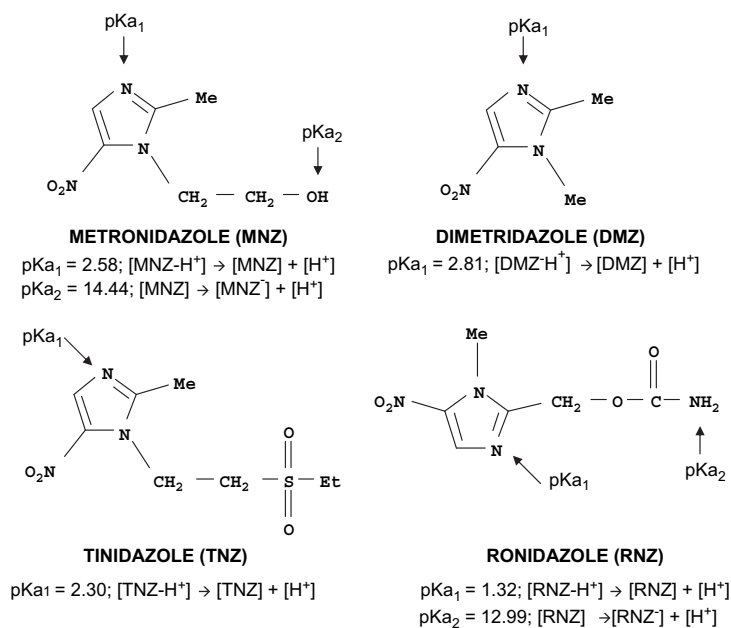


Fig. 1 – Chemical structure and acidity constants of nitroimidazoles.

2.4.2. Radical oxidation rate determination

Competitive kinetics was used to determine very high kinetic constants ($>10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). To employ this method, it is necessary to know the kinetic constant of one of the compounds, denominated the reference compound (M_1). Assuming that the reactions are taking place according to kinetics of pseudo-first-order, the constant of the target compound (M_2) can be calculated. With this method, the radical rate constant for nitroimidazoles (M_2) was calculated from experiments conducted in alkaline medium (pH 9) to favour the free radical generation. Sodium 4-chlorobenzoate was considered as reference compound (M_1). It reacts very slowly with ozone ($k_{O_3} = 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) but its reactivity with HO^\bullet radicals is very high ($k = 4.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

In each experiment, the reactor was filled with 2 L of 50 mM phosphate-regulating solution at pH 9. Once ozone partial pressure and temperature (25°C) were adjusted, ozone was supplied to the reactor for 35 min. Then, 15–30 mL of concentrated nitroimidazole solution and pCBA were injected to obtain the desired initial concentration in the reactor. Samples were taken from the reactor at regular time intervals to measure nitroimidazole and pCBA concentration.

2.5. Oxidation by-products determination

In order to detect oxidation by-products generated in the nitroimidazole ozonation process, aqueous solutions obtained after different treatment times were extracted with Cl_2CH_2 and concentrated by using a rotary evaporator. In each experiment, the reactor was filled with 2 L of 50 mM phosphate-regulating solution at the desired pH. Once ozone partial pressure and temperature (25°C) were adjusted, ozone was supplied to the reactor for 35 min until saturation of the solution. Then, 15 mL of concentrated nitroimidazole solution was injected to obtain the desired initial concentration in the reactor. The ozonation reaction was stopped bubbling a stream of N_2 (g) for 5 min.

Samples were then analyzed by means of a Varian gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) system. Two types of analyses were performed to precisely determine the molecular mass and structure of the by-products detected by GC–MS: (i) mass resolution and mass accuracy in combination with true isotopic pattern, using the ESI–TOFMS system (BRUKER Daltonics) and (ii) structural analysis, using the ^1H NMR system (BRUKER AMX300).

Table 1 – Characteristics of the nitroimidazoles studied

Nitroimidazole	Molecular weight (g/mol)	Area (Å^2)	Volume (Å^3)	Solubility (S) (mol/L)	pK_{ow}	pK_{a1}	pK_{a2}
MNZ	171.15	202	186	0.041	0.02	2.58	14.44
DMZ	141.13	176	157	0.062	−0.31	2.81	–
TNZ	247.27	276	258	0.008	0.35	2.30	–
RNZ	200.15	227	206	0.015	0.38	1.32	12.99

Table 2 – Textural and chemical characterization of the activated carbons used

Activated carbon	S _{N₂} ^a (m ² /g)	V ₂ ^b (cm ³ /g)	V ₃ ^c (cm ³ /g)	V _{H₂O} ^d (cm ³ /g)	pH _{pzc} ^e	Acid groups ^f (μeq/g)	Basic groups ^g (μeq/g)	Ash content (%)	Oxygen ^h (% wt)
S	1225	0.044	0.481	0.983	9.0	256	1285	6.07	9.8
M	1301	0.101	0.284	0.457	7.7	114	582	5.30	7.4
C	1261	0.061	0.154	0.512	8.8	381	504	0.42	12.3

a Surface area determined from N₂ adsorption isotherms at 77 K.

b Volume of pores with diameter of 6.6–50 nm determined by means of mercury porosimetry.

c Volume of pores with diameter of >50 nm determined by means of mercury porosimetry.

d Pore volume accessible to water by pycnometric densities.

e pH of point of zero charge.

f Concentration of acid groups by assessment with NaOH 0.1 N.

g Concentration of basic groups by assessment with HCl 0.1 N.

h Oxygen percentage determined by elemental analysis.

A DIONEX DX-100 ionic chromatograph was used to determine anion concentrations.

2.6. Collection and characterization of waters from treatment plants

Natural (subterranean and surface) water samples were collected from a drinking water treatment plant, and wastewater samples from a wastewater treatment plant. Both were supplied by Aguas y Servicios de la Costa Tropical company (Motril, Spain). After characterization of the waters, they were filtered and cold stored until use. Table 3 shows some characteristics (pH, alkalinity and total organic carbon, TOC) of these waters.

2.7. Analytical methods

Dissolved ozone concentration was colorimetrically determined by the karman-indigo method (Bader and Hoigné, 1981).

Chromatographic follow-up of nitroimidazole concentrations used a WATERS ALLIANCE 2690a analytical HPLC, with a WATERS M-996 photodiode detector and automatic injector with capacity for 120 flasks. The chromatographic column was Nova-Pak[®] C₁₈ Cartridge, particle size 4 μm and 3.9 × 150 mm I.D. The mobile phase used was a buffer solution of pH 4.3 with 96% 5.0 mM ammoniac acetate and 4% acetonitrile in isocratic mode at a 1 mL min⁻¹ flow.

A DIONEX DX-100 ionic chromatograph was used for nitrite and nitrate anion determinations. Total organic carbon was measured by using a Shimadzu V-CSH system with ASI-V autosampler.

Table 3 – Chemical characteristics of the waters used

Water	pH	[HCO ₃ ⁻] (meq/L)	Total organic carbon (mg/L)
Ultrapure	6.80	0.0	0.0
Surface	8.30	6.4	14.9
Subterranean	7.45	8.8	29.7
Wastewater	7.77	7.2	88.9

A LUMISTOX 300 system was used to measure toxicity, based on the standardized biotest (DIN/EN/ISO 11348-2) of *Vibrio fischeri* bacteria inhibition (NRRL B-11177). Toxicity is expressed as inhibition percentage after 15 min of exposure. Lumistox method was chosen because it is fast, simple, versatile and it is standardized by national and international organisms (ISO/DIS 11348-2 DIN 384RL 341).

3. Results and discussion

3.1. Nitroimidazole ozonation

3.1.1. Determination of ozone and radical reaction rate constants. Influence of solution pH

The oxidation of an organic compound dissolved in ozone-treated water can result from two contributions, i.e., direct ozone attack and attack by the hydroxyl (HO•) radicals generated. The hydroxyl radicals derive from the decomposition of ozone, largely initiated by the hydroxyl ion or by other substances in the solution at trace levels (Hoigné and Bader, 1976). Thus, the oxidation rate of an organic compound with ozone in aqueous solution can be mathematically represented by the Eq. (1) as

$$r_{O_3} + r_{HO} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{O_3}[M][O_3] + k_{HO}[M][HO\bullet] \quad (1)$$

The kinetics of the direct reaction of ozone with the four nitroimidazoles were studied by performing experiments at pH 2 in the presence of 0.1 M t-BuOH (radical scavenger) to eliminate the contribution of the radical reaction to the total oxidation process. The reactor was operated in semi-continuous mode during these experiments, maintaining a concentration of 1.04 × 10⁻⁴ M dissolved ozone in the reactor.

Fig. 2 depicts the oxidation kinetics of the nitroimidazoles. Table 4 lists the ozonation constant (k_{O₃}) values obtained from these kinetics (Eq. (1)), showing that all of the compounds studied had a low reactivity with ozone (k_{O₃} values < 350 M⁻¹ s⁻¹). These values are similar to the findings reported for different substituted aromatic compounds (Hoigné and Bader, 1983a,b).

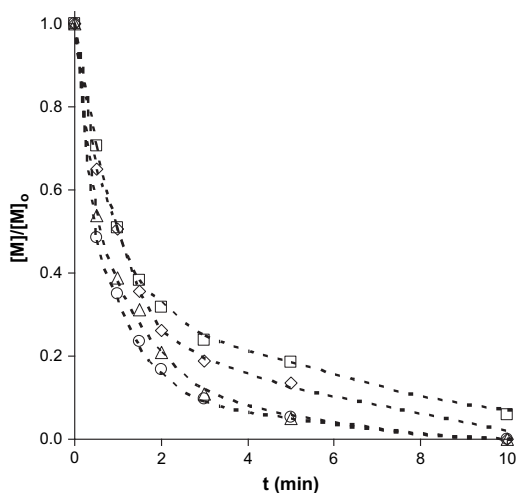


Fig. 2 – Oxidation of nitroimidazoles during ozonation. [Nitroimidazole]₀ = 10 mg/L. pH = 2; [t-BuOH] = 0.1 M; T = 298 K. (◇), MNZ; (□), DMZ; (△), TNZ; (○), RNZ.

Solution pH is a very important variable in the reaction kinetics of a compound with ozone. Table 4 displays the k_{O_3} values of the nitroimidazoles as a function of the pH of the medium. According to pK_{a1} values (Table 1) the k_{O_3} value was not significantly modified by the pH; thus, all k_{O_3} values are in the same order of magnitude; however, it is interesting to note that for three of the nitroimidazoles significant lower k_{O_3} values were observed at pH 2. These results could show that at pH 2 the protonation of the amino group (Table 1) is relevant for MNZ, DMZ and TNZ ozonation processes.

The radical reaction constant ($k_{HO\cdot}$) was determined to complete the kinetic study of the oxidation reaction of nitroimidazole to ozone. Hoigné and Bader (1979) proposed the use of competitive kinetics to determine very fast kinetic constants ($k > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In this case, sodium *para*-chlorobenzoate (*p*CBA) was considered as reference compound because it reacts rapidly with free radicals ($k_{pCBA} = 4.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and is readily detected by liquid chromatography with UV detector. The radical rate constant was determined by using Eq. (2). The results are shown in Fig. 3 and Table 4.

$$k_{rel} = \left(\frac{k_M}{k_{pCBA}} \right) = \left(\frac{\ln \left(\frac{[M]_t}{[M]_0} \right)}{\ln \left(\frac{[pCBA]_t}{[pCBA]_0} \right)} \right) \quad (2)$$

Table 4 shows the radical rate constant values for the nitroimidazoles, which were around $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in all cases, much higher than the direct constant values. These radical constants are similar to those obtained by other authors in the oxidation of organic compounds with ozone (Pauluhn, 1989; Choji et al., 1996).

3.1.2. Total organic carbon and toxicity evolution

Two highly important aspects of the efficacy of treatments of organic compound-polluted water are (i) the transformation of dissolved organic carbon into CO_2 (contaminant mineralization) and (ii) the toxicity of oxidation by-products. This section addresses these issues.

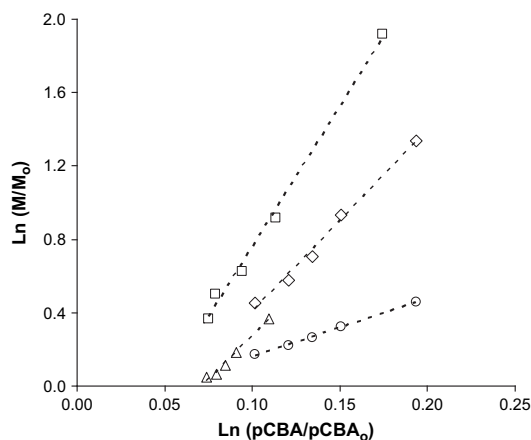


Fig. 3 – Determination of $\text{HO}\cdot$ radical reaction constant. pH = 9; T = 298 K; [nitroimidazole]₀ = $7 \times 10^{-5} \text{ M}$; [pCBA]₀ = $7.25 \times 10^{-5} \text{ M}$. (◇), MNZ; (□), DMZ; (△), TNZ; (○), RNZ.

Fig. 4 depicts the concentration of total organic carbon (TOC) as a function of nitroimidazole treatment time. In all cases, there was a slight decrease in concentration with longer treatment time, indicating that ozone does not have adequate oxidizing power to transform all of the dissolved organic matter into CO_2 . Thus, the TOC reduction after 60 min of ozonation ranged from around 10% for MNZ to 20% for RNZ.

Fig. 4 also shows the toxicity of the four nitroimidazoles as a function of ozone treatment time. For MNZ, DMZ and TNZ, the oxidation compounds were more toxic than the original nitroimidazoles, and the toxicity of the system increased with longer treatment time. In contrast, RNZ was degraded by ozone treatment into less toxic compounds, and their toxicity decreased with longer treatment time. Hence, if the toxicity of the system were the sole criterion, ozone treatment could only be recommended in the case of RNZ.

Several experiments, under the same experimental conditions as in Fig. 4, were performed to determine nitroimidazole oxidation by-products generated and to evaluate their toxicity. MNZ was selected for these experiments and, following the analytic procedures described in Section 2, it was confirmed the generation of nitrates (by ion-exchange chromatography) and 3-acetyl-2-oxazolidinone (by GC-MS, TOF-MS, and ^1H NMR). ^1H NMR and mass 3-acetyl-2-oxazolidinone spectra are shown in Fig. 5.

3-Acetyl-2-oxazolidinone and NO_3^- ions showed no toxicity at the concentrations detected during nitroimidazole ozonation. Therefore, according to reported data (Choji et al., 1996) isocyanic acid derivatives may be mainly responsible for the toxicity of the system with longer treatment time. The lethal concentration (LC_{50}) of methylisocyanate, expressed in weight of NCO group equivalents, is 18 mg/m^3 (Pauluhn, 1989).

3.1.3. Nitroimidazole ozonation in the presence of activated carbon. Influence of the chemical composition of water

Fig. 6 depicts the results obtained during DMZ ozonation in the presence of different activated carbons. DMZ was selected

Table 4 – Direct (k_{O_3}) and radical (k_{HO}) rate constants of the nitroimidazole ozonation reaction at different pH values

Nitroimidazole	k_{O_3} ($M^{-1} s^{-1}$)				k_{HO} ($M^{-1} s^{-1}$)
	pH = 2	pH = 4	pH = 7	pH = 10	pH = 9
MNZ	82 ± 1	230 ± 13	253 ± 7	199 ± 2	(4.4 ± 0.2) × 10 ¹⁰
DMZ	71 ± 4	155 ± 3	330 ± 15	330 ± 30	(5.6 ± 0.3) × 10 ¹⁰
TNZ	95 ± 6	99 ± 4	130 ± 10	330 ± 12	(4.5 ± 0.1) × 10 ¹⁰
RNZ	110 ± 5	58 ± 4	87 ± 4	150 ± 7	(13.9 ± 0.4) × 10 ⁹

because its ozonation showed the lowest rate (Fig. 2), as well as its oxidation products showed the highest toxicity (Fig. 4). Regardless of the activated carbon used, its presence markedly increased the DMZ removal rate. Since virtually no DMZ is adsorbed on the carbon during ozonation (Fig. 6), this higher removal rate in the presence of activated carbon must result from the generation of HO• radicals in the system (Zaror, 1997) which have a higher oxidant power than ozone. Previous articles have reported on the influence of the chemical and textural characteristics of the activated carbon on the mechanism involved in the transformation of ozone into HO• radicals by activated carbons (Jans and Hoigné, 1998; Rivera-Utrilla and Sánchez-Polo, 2002; Sánchez-Polo et al., 2005b).

The activity of each activated carbon during the ozonation process was also studied by quantifying the increase in the DMZ removal rate due to the presence of these carbons in the system. Thus, the total DMZ removal rate in the presence of activated carbon ($-r_{total}$) can be defined as the sum of the

adsorption rate ($-r_{adsorp}$), calculated in the absence of ozone, the homogeneous reaction rate ($-r_{homo}$), calculated in the absence of activated carbon, and the heterogeneous rate ($-r_{hetero}$), exclusively due to the presence of activated carbon in the system. Then, the total reaction rate can be mathematically expressed as

$$(-r_{total}) = (-r_{adsorp}) + (-r_{homo}) + (-r_{hetero}) \quad (3)$$

Furthermore, the heterogeneous reaction rate can be mathematically represented (Sánchez-Polo et al., 2005a) as

$$(-r_{hetero}) = \left(-\frac{dC_M}{dt} \right)_{hetero} = k_{hetero} C_M C_{O_3} \quad (4)$$

where k_{hetero} represents the heterogeneous reaction constant when activated carbon catalyzes the reaction and C_{O_3} and C_M represent the ozone and DMZ concentrations, respectively, during the DMZ ozonation process. The values of ($-r_{hetero}$) and k_{hetero} can easily be obtained from Fig. 4 and Eqs. (3) and (4) (Sánchez-Polo et al., 2005a). Thus, the values obtained for

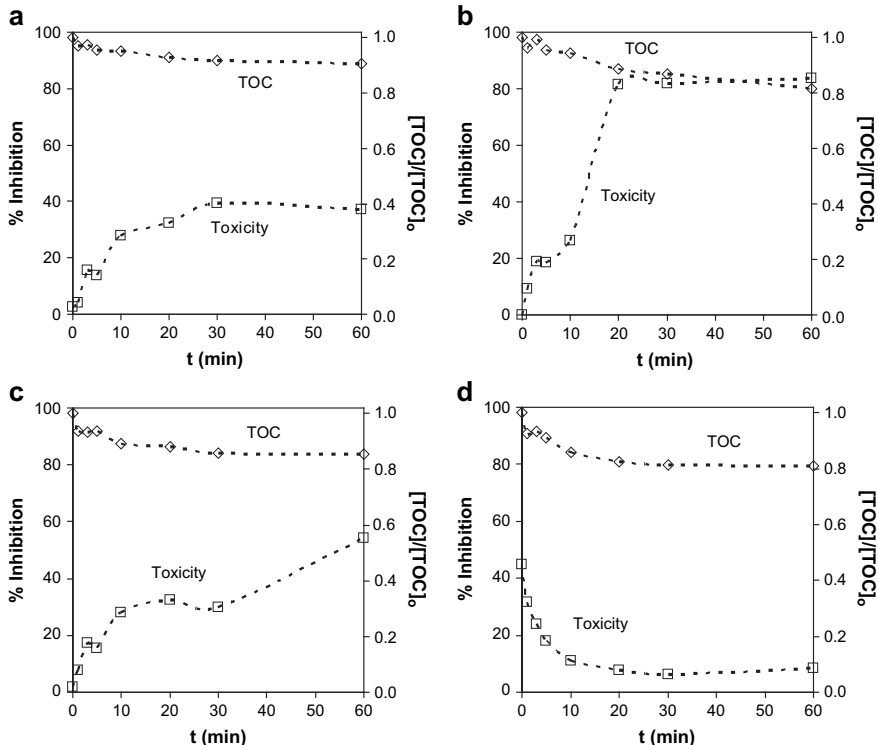
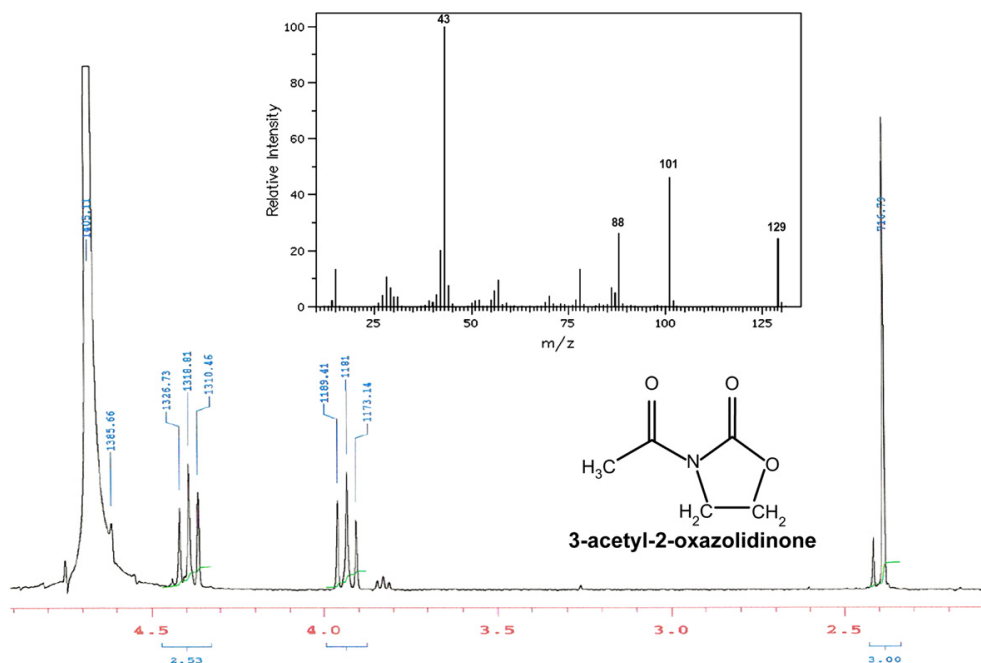


Fig. 4 – Toxicity (□) and relative concentration of total organic carbon (◇) for (a) MNZ, (b) DMZ, (c) TNZ, and (d) RNZ as a function of ozonation time. [Nitroimidazole]₀ = 30 mg/L; pH = 6; T = 298 K.



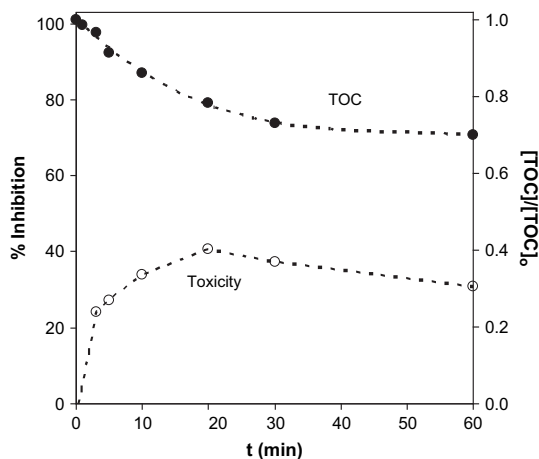


Fig. 7 - Toxicity (○) and relative concentration of total organic carbon (●) of DMZ as a function of ozonation time in the presence of activated carbon S; pH = 6; [DMZ]₀ = 30 mg/L; activated carbon dose = 250 mg/L; T = 298 K.

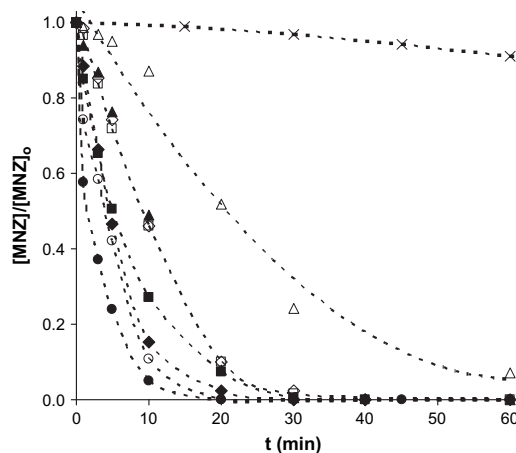


Fig. 8 - Oxidation of MNZ during ozonation in the presence (black symbols) and absence (white symbols) of activated carbon S. T = 298 K; [MNZ]₀ = 30 mg/L; activated carbon dose = 500 mg/L. (Δ), Wastewater; (□), subterranean water; (◇), surface water; (○), ultrapure water; (×), MNZ adsorption in ultrapure water.

the high concentration of dissolved organic matter, which competes with MNZ for the ozone in the solution (Hoigné and Bader, 1979) and also to an increase in the HO• radical scavenging rate. The scavenging rate was calculated for each type of water according to Eq. (5).

$$r_{\text{HO}} = k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + k_{\text{TOC}}[\text{TOC}] + k_{\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-] + k_{\text{CO}_3^{2-}}[\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

where $k_{\text{O}_3} = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{TOC}} = 25 \times 10^3 (\text{mg/L})^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{HCO}_3^-} = 8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{CO}_3^{2-}} = 3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $[\text{O}_3]$, $[\text{TOC}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ and $[\text{CO}_3^{2-}]$ are the initial concentrations of these species in the system (Hoigné and Bader, 1983a,b).

The scavenging rate values obtained were $2.29 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $8.28 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $4.37 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ and $1.04 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ for wastewater, subterranean, surface and ultrapure waters, respectively. These values confirm that wastewater presents the greatest scavenging rate.

Results in Fig. 8 also show that the presence of activated carbon enhances the MNZ removal rate, regardless of the type of water. Given that the adsorption kinetics of MNZ were very slow in all water types, the increased oxidation in the presence of activated carbon would mainly be due to the generation of HO• radicals in the ozone/activated carbon interaction. The following should also be taken into account.

- (i) In subterranean and surface waters, neutralization of the HCO_3^- ion on the activated carbon surface reduces its ability to scavenge the HO• radicals generated in the O_3 /activated carbon interaction (Sánchez-Polo et al., 2006). In fact, the HCO_3^- anion is one of the basic chemical compounds used in the method proposed by Boehm (1966) to determine the concentration of acid surface groups on activated carbon by titration. Results obtained showed that the presence of activated carbon during ozonation reduces the alkalinity of surface and subterranean waters by 9.2% and 10.1%, respectively. In

addition, the reaction of hydroxyl radical with carbonate and bicarbonate anions (Behar et al., 1970; Buxton and Elliot, 1986) is considered to be a major source of carbonate radicals in aquatic systems (Larson and Zepp, 1988). Concentrations of CO_3^{2-} in sunlit surface waters and in the ozonation of drinking water have been estimated to be around two orders of magnitude higher than hydroxyl radical concentrations under the same conditions (Sulzberger et al., 1997). Therefore, oxidation by CO_3^{2-} may be more important than oxidation by hydroxyl radical in compounds that bear easily oxidizable moieties, e.g., anilines or phenols (Canonica et al., 2005).

- (ii) In wastewaters, the enhanced MNZ removal rate is, in part, due to the adsorption of dissolved organic matter on the activated carbon. The consequent reduction in the concentration of organic matter in the solution increases the concentration of dissolved ozone available to react with MNZ (Sánchez-Polo et al., 2006). Results showed that the addition of activated carbon produces a 20% reduction in the TOC after 1 h of contact.

4. Conclusions

Specific rate constant values below $350 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ s were obtained for the reaction of nitroimidazoles with ozone, indicating the low reactivity of these compounds with ozone, regardless of the solution pH. However, nitroimidazoles had a high affinity for HO• radicals, with radical rate constant values of around $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

In general, nitroimidazole ozonation generates highly toxic oxidation by-products that have a low reactivity with ozone. Oxidation by-products also include nitrate and 3-acetyl-2-

oxazolidinone ions, which do not have significant toxicity. Total organic carbon is reduced by 10–20% during nitroimidazole ozonation.

The presence of activated carbon during nitroimidazole ozonation produces (i) an increase in the removal rate, (ii) a reduction in the toxicity of oxidation by-products, and (iii) a reduction of around 30% in the concentration of total organic carbon. The system O₃/activated carbon also shows a great efficiency when using real waters (surface, subterranean and wastewater).

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by MCE and FEDER (Project: CTQ2007-67792-C02-01) and Junta de Andalucía (Project: RMN 547).

REFERENCES

- Bader, H., Hoigné, J., 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Res.* 15, 449–456.
- Behar, D., Czapski, G., Duchovny, I., 1970. Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions. *J. Phys. Chem.* 74, 2206–2210.
- Bendesky, A., Menéndez, C., Ostrosky-Wegman, P., 2002. Is metronidazole carcinogenic? Review. *Mutat. Res.* 511, 133–144.
- Boehm, H.P., 1966. Chemical identification of surface groups. *Adv. Catal.* 16, 179–274.
- Buxton, G.V., Elliot, A.J., 1986. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions. *Radiat. Phys. Chem.* 27, 241–243.
- Calamari, D., 2002. Assessment of persistent and bioaccumulating chemicals in the aquatic environment. *Toxicology* 181, 183–186.
- Canonica, S., Kohn, T., Mac, M., Real, F.J., Wirz, J., von Gunten, U., 2005. Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9182–9188.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llupart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res.* 38, 2918–2926.
- Choji, K., Tatsuya, M., Hideki, A., 1996. Ozonolysis of azoles and its application to the organic synthesis. *J. Synth. Org. Chem.* 54, 132–138.
- Daughton, C.G., 2004. Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environ. Impact Assess. Rev.* 24, 711–732.
- Ellis, J.B., 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environ. Pollut.* 144, 184–189.
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten, H.C., Lützhøft, S., Jørgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. *Chemosphere* 36, 357–393.
- Hoigné, J., Bader, H., 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res.* 10, 377–386.
- Hoigné, J., Bader, H., 1979. Ozonation of water: oxidation competition values of different types of waters in Switzerland. *Ozone Sci. Eng.* 1, 357–372.
- Hoigné, J., Bader, H., 1983a. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds. *Water Res.* 17, 173–183.
- Hoigné, J., Bader, H., 1983b. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds. *Water Res.* 17, 185–194.
- Jans, U., Hoigné, J., 1998. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone Sci. Eng.* 20, 67–87.
- Kümmener, K., 2001. 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.
- Kümmener, K., 2004. Resistance in the environment. *J. Antimicrob. Chemother.* 54, 311–320.
- Kümmener, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V., 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a sample test. *Chemosphere* 40, 701–710.
- Larson, R.A., Zepp, R.G., 1988. Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 265–274.
- Lau, A.H., Lam, N.P., Piscitelli, S.C., Wilkes, L., Danziger, L.H., 1992. Clinical pharmacokinetics of metronidazole and other nitroimidazole anti-infectives. *Clin. Pharmacokinet.* 25, 328–364.
- Lindberg, R., Jarnheimer, P., Olsen, B., Johansson, M., Tysklind, M., 2004. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere* 57, 1479–1488.
- Pauluhn, J., 1989. A mechanistic approach to assess the inhalation toxicity and hazard of methylisocyanate and related aliphatic monoisocyanates. In: Mohr, U., Bates, D.V., Dungworth, D.L. (Eds.), *Assessment of Inhalation Hazards*. Springer-Verlag, New York, pp. 119–128.
- Richardson, M.L., Bowron, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* 37, 1–12.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2002. Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Appl. Catal. B Environ.* 39, 319–329.
- Sánchez-Polo, M., Leyva-Ramos, R., Rivera-Utrilla, J., 2005a. Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon. *Carbon* 43, 962–969.
- Sánchez-Polo, M., von Gunten, U., Rivera-Utrilla, J., 2005b. Efficiency of activated carbon in ozone decomposition into OH radicals: influence of operational variables. *Water Res.* 39, 3189–3198.
- Sánchez-Polo, M., Salhi, E., Rivera-Utrilla, J., von Gunten, U., 2006. Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes. *Ozone Sci. Eng.* 28, 237–245.
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., 2006. Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke. *Appl. Catal. B Environ.* 67, 113–120.
- Sulzberger, B., Canonica, S., Egli, T., Giger, W., Klausen, J., von Gunten, U., 1997. Oxidative transformations of contaminants in natural and in technical systems. *Chimia* 51, 900–907.
- Tally, F.P., Sullivan, C.E., 1981. Metronidazole: in vitro activity, pharmacology and efficacy in anaerobic bacterial infections. *Pharmacotherapy* 1, 28–38.
- Walker, P.L., Verma, S.K., Rivera-Utrilla, J., Davis, A., 1988. Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel* 67, 1615–1623.
- Wennmalm, A., Gunnarsson, B., 2005. Public health care management of water pollution with pharmaceuticals: environmental classification and analysis of pharmaceutical residues in sewage water. *Drug Info. J.* 39, 3–19.
- Zaror, C.A., 1997. Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70, 21–28.



Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon

J. Rivera-Utrilla*, G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2009

Received in revised form 20 April 2009

Accepted 21 April 2009

Available online 3 May 2009

Keywords:

Activated carbon

Adsorption

Nitroimidazoles

Water treatment

ABSTRACT

The objective of the present study was to analyse the behaviour of activated carbon with different chemical and textural properties in nitroimidazole adsorption, also assessing the combined use of microorganisms and activated carbon in the removal of these compounds from waters and the influence of the chemical nature of the solution (pH and ionic strength) on the adsorption process. Results indicate that the adsorption of nitroimidazoles is largely determined by activated carbon chemical properties. Application of the Langmuir equation to the adsorption isotherms showed an elevated adsorption capacity ($X_m = 1.04\text{--}2.04$ mmol/g) for all contaminants studied. Solution pH and electrolyte concentration did not have a major effect on the adsorption of these compounds on activated carbon, confirming that the principal interactions involved in the adsorption of these compounds are non-electrostatic. Nitroimidazoles are not degraded by microorganisms used in the biological stage of a wastewater treatment plant. However, the presence of microorganisms during nitroimidazole adsorption increased their adsorption on the activated carbon, although it weakened interactions between the adsorbate and carbon surface. In dynamic regime, the adsorptive capacity of activated carbon was markedly higher in surface water and groundwater than in urban wastewaters.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

A constant flow of new products is generating novel contaminants with unknown short-, medium- or long-term effects on the environment and human health that are not governed by regulations on the maximum allowable concentrations in the environment [1–5]. They include chemical compounds in cosmetics (creams, perfumes and make-up), domestic products (degreasers, glass cleaners and detergents) and pharmaceuticals, which are causing the greatest concern due to their very wide variety and elevated consumption [4,5]. For example, over 3000 different pharmaceutical substances are used in the UK [6], and the annual production for human consumption in the European Union is estimated to exceed 100 tons per member country [7]. Antibiotics are the most heavily used medical drugs in the European Union, with an estimated annual consumption of around 10,000 tons [7]. It should also be noted that these consumption figures are considerably increased by the use of many of these products in veterinary medicine.

High concentrations of antibiotics are now detected in drinking waters, reducing their quality. They generally have a low biodegrad-

ability [8,9] and high toxicity [10], and some are reported to have mutagenic and carcinogenic characteristics [11]. Conventional treatment systems, mainly based on the use of microorganisms have proven inadequate to effectively remove this type of organic compound, largely due to its complex molecular structure [9,12].

Nitroimidazole antibiotics were recently detected in waters at concentrations of 0.1–90.2 $\mu\text{g/L}$ [13]. They are widely used to treat infections caused by anaerobic and protozoan bacteria (e.g., *Trichomonas vaginalis* and *Giardia lamblia*) in humans and animals and are added to chow for fish and fowl [14,15], leading to their accumulation in animals, fish-farm waters and, especially, meat industry effluents [10]. Little is yet known about the capacity of current water treatment systems to remove nitroimidazoles [16], but it is not expected to be very high given the complex chemical structure of these compounds. It will be necessary to develop new methods to effectively remove these contaminants from waters in a technologically feasible and economically viable manner.

With this background, the objective of this study was to determine the behaviour of activated carbon with different chemical and textural properties in the removal of nitroimidazoles from surface, groundwater and urban wastewaters, in both static and dynamic regimes. The study also aimed to assess the influence of the chemical nature of the solution (pH and ionic strength) on the nitroimidazole adsorption and the effects on this pro-

* Corresponding author. Tel.: +34 958248523; fax: +34 958248526.
E-mail address: jrivera@ugr.es (J. Rivera-Utrilla).

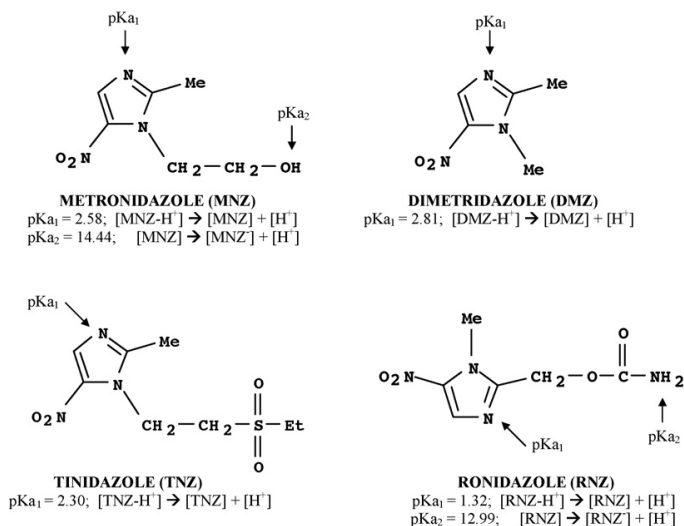


Fig. 1. Chemical structure and acidity constants of nitroimidazoles.

cess of combining microorganisms with the activated carbon (bioadsorption).

2. Experimental

2.1. Pharmaceutical products

Nitroimidazoles used in this study were: (i) metronidazole (MNZ), (ii) dimetridazole (DMZ), (iii) tinidazole (TNZ) and (iv) ronidazole (RNZ), all supplied by Sigma–Aldrich. Fig. 1 and Table 1 show the chemical formulas and properties of these compounds.

2.2. Activated carbon

Three activated carbons were used: two commercial carbons, Sorbo (S) and Merck (M), and a third carbon (sample C) prepared in our laboratory by chemical activation of petroleum coke with KOH

[17]. After sieving and washing the carbon with ultrapure water, they were dried in drying chamber at 110 °C and then stored in a dessicator. Particle size range was 0.45–1 mm.

Activated carbon samples were chemically and texturally characterized (surface area, volume of water-accessible pores, elemental analysis, ash content, surface oxygenated groups and point of zero charge). Detailed descriptions of the techniques and methods used for this characterization were previously reported [18,19]. Tables 2 and 3 depict carbon characterization results.

The hydrophobicity of activated carbon was determined by measuring immersion enthalpies in benzene $\Delta H_i(C_6H_6)$ and water $\Delta H_i(H_2O)$ using a SETARAM C80 calorimeter. For this purpose, 0.1 g of activated carbon was degasified in a glass capsule at a pressure of 10^{-5} mbar and a temperature of 383 K for 12 h. Subsequently, each sample was left to stabilize for 3 h at 303 K in the calorimeter before the experiment. Table 4 shows the results obtained in the calorimetry experiments.

Table 1
Properties of nitroimidazoles.

Nitroimidazole	Molecular weight (g/mol)	Transversal section (\AA^2)	Volume (\AA^3)	Solubility in water (mol/L)	pK_{ow}^a	pK_{a1}	pK_{a2}
MNZ	171.15	101	186	0.041	0.02	2.58	14.44
DMZ	141.13	88	157	0.062	-0.31	2.81	-
TNZ	247.27	138	258	0.008	0.35	2.30	-
RNZ	200.15	113	206	0.015	0.38	1.32	12.99

^a Octanol–water partition coefficients.

Table 2
Textural characterization of activated carbon.

Activated carbon	$S_{N_2}^a$ (m^2/g)	S_{ext}^b (m^2/g)	V_2^c (cm^3/g)	V_3^d (cm^3/g)	$V_{H_2O}^e$ (cm^3/g)	$W_o(N_2)^f$ (cm^3/g)	$W_o(CO_2)^f$ (cm^3/g)	$L_o(N_2)^g$ (nm)	$L_o(CO_2)^g$ (nm)
S	1225	46.9	0.044	0.481	0.983	0.391	0.279	1.02	0.65
M	1301	41.9	0.101	0.284	0.729	0.423	0.295	1.69	0.70
C	848	28.0	0.061	0.154	0.512	0.361	0.158	0.66	0.49

^a Surface area determined from adsorption isotherms of N_2 at 77 K.

^b External surface area.

^c Volume of pores with diameter of 6.6–50 nm determined by mercury porosimetry.

^d Volume of pores with diameter >50 nm determined by mercury porosimetry.

^e Volume of pores accessible to water determined by pycnometric densities.

^f Volumes of micropores determined by N_2 and CO_2 adsorption, respectively.

^g Mean widths of micropores determined with Dubinin's equation [45].

Table 3
Chemical characteristics of activated carbon.

Activated carbon	Carboxyl groups ^a ($\mu\text{equiv./g}$)	Lactone groups ^b ($\mu\text{equiv./g}$)	Phenol groups ^c ($\mu\text{equiv./g}$)	Carbonyl groups ^d ($\mu\text{equiv./g}$)	Total acid groups ^e ($\mu\text{equiv./g}$)	Total basic groups ^f ($\mu\text{equiv./g}$)	pH _{pzc} ^g	Oxygen ^h (% wt)	Ashes (%)
S	0.0	56.0	244.0	146.7	446.7	1080.0	9.0	9.8	6.07
M	40.0	120.0	156.0	84.0	400.0	440.0	7.7	7.4	5.30
C	0.0	53.3	433.3	220.0	706.7	986.7	8.8	12.3	0.42

^a Concentration of carboxyl groups determined by titration with NaHCO_3 (0.02N).

^b Concentration of lactone groups determined by titration with Na_2CO_3 (0.02N)– NaHCO_3 (0.02N).

^c Concentration of phenol groups determined by titration with NaOH (0.02N)– Na_2CO_3 (0.02N).

^d Concentration of carbonyl groups determined by titration with NaOH (0.1N)– NaOH (0.02N).

^e Concentration of acid groups determined by titration with NaOH (0.1N).

^f Concentration of basic groups determined by titration with HCl (0.1N).

^g pH of point of zero charge.

^h Percentage in oxygen determined by means of elemental analysis.

Table 4
Results obtained from immersion calorimetry of activated carbon in water and benzene.

Activated carbon	$-\Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_6)^a$		$-\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})^b$		$1 - \frac{\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})}{\Delta H_f(\text{C}_6\text{H}_6)}$ ^c
	(J/g)	(mJ/m^2)	(J/g)	(mJ/m^2)	
S	136.7	111.6	48.4	39.5	0.65
M	114.3	87.8	37.2	28.6	0.67
C	128.5	151.5	62.0	73.1	0.52

^a Benzene adsorption enthalpy.

^b Water adsorption enthalpy.

^c Relative hydrophobicity coefficient.

2.3. Nitroimidazole adsorption on activated carbon

The adsorption isotherms of the four nitroimidazoles were obtained for the three activated carbons (S, M and C). For this purpose, 100 mL of nitroimidazole aqueous solutions at increasing concentrations (50–600 mg/L) were placed in contact with 0.1 g of activated carbon, determining the nitroimidazole concentration after equilibrium was reached (8 days). Adsorption isotherms were obtained at a pH value between 6 and 7.

The influence of pH on the nitroimidazole adsorption process was studied by adding 0.1 g of activated carbon to Erlenmeyer flasks containing 100 mL of nitroimidazole solution with a concentration of 600 mg/L at different pH values (2–11). The working pH was obtained by adding the appropriate volume of HCl (0.1N) and NaOH (0.1N) to the corresponding nitroimidazole solution. The effect of the presence of electrolytes on the adsorption process was analyzed by placing 100 mL of the corresponding nitroimidazole solution (600 mg/L) and increasing concentrations of NaCl (0.0001–0.1 M) in contact with 0.1 g of activated carbon.

The presence of microorganisms has a major influence on the effectiveness of activated carbon in water treatment because they can be adsorbed on the carbon and form bacteria colonies on its surface (biological activated carbon) [20]. In order to determine the efficacy of the combined action of activated carbon and microorganisms (bacteria) in nitroimidazole removal, the corresponding adsorption isotherms in the presence of bacteria (bioadsorption) were obtained. To this end, a mixture of microorganisms obtained from secondary effluents from a wastewater treatment plant was used. We drew 5 mL of this water and added it to an autoclaved

Erlenmeyer flask containing 25 mL of a TSB solution (Tryptone Soy Broth) buffered at pH 7, which was shaken at a temperature of 303 K until turbidity was observed in the solution. This procedure was used to get a suspension with a high concentration of bacteria [21]. Then, following the procedure described above to obtain adsorption isotherms, 1 mL of bacteria suspension was added to each flask after being centrifuged and washed several times with distilled and sterile water.

Nitroimidazole adsorption was also studied in dynamic regime by using activated carbon columns. For this purpose, a solution of nitroimidazole (100 mg/L) was passed through 7-cm high and 1-cm diameter columns at a flow of 1.5 mL/min. As in the isotherm determination, solutions were prepared in the absence of any pH-controlling compound. At different time intervals, solution samples were taken at the column outlet until saturation was reached. Carbon column breakthrough curves and their characteristics were obtained from these experiments [22].

Samples of natural waters (groundwater and surface) were drawn from the drinking water treatment plant, and wastewaters were collected from the wastewater treatment plant in Motril (Granada). Samples were supplied by the company "Agua y Servicios de la Costa Tropical de Granada". After being characterized, waters were filtered and stored in cold until use. Table 5 shows the characterization parameters determined for these waters.

Nitroimidazoles were spectrophotometrically analyzed at a wavelength of 320 nm using a Genesis 5 spectrophotometer. The elemental analysis of activated carbon was conducted in a Fisons Instruments 1108 CHNS elemental analyser.

Table 5
Chemical characteristics of waters used.

Water	pH	TOC (mg/L)	$[\text{HCO}_3^-]$ (mequiv./L)	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mmol/L)	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mmol/L)	Total hardness CaCO_3 (mg/L)	Conductivity ^a ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Ultrapure	6.80	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.055
Surface	8.30	14.9	6.4	1.55	1.11	266	688
Groundwater	7.45	29.7	8.8	2.53	2.18	471	1623
Waste	7.77	88.9	7.2	2.12	1.53	365	1578

^a Conductivity at 298 K.

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of activated carbon

Table 2 depicts the textural characteristics of activated carbon used in this study: they have a large surface area (>848 m²/g) and a highly developed porosity, with a very large volume of pores accessible to water, ranging from 0.512 cm³/g (carbon C) to 0.983 cm³/g (carbon S). The pore size distribution of carbon is an important parameter for the adsorption of a compound in aqueous solution, since pores that are inaccessible to water will not be effective for adsorption.

Micropore volumes deduced from N₂ adsorption were very high, ranging from 0.361 cm³/g (carbon C) to 0.423 cm³/g (carbon M), but were considerably lower than those from CO₂ adsorption (Table 2), indicating a very heterogeneous micropore distribution in the activated carbon. Because CO₂ is only adsorbed in smaller size micropores (ultramicro-pores), whereas N₂ is adsorbed on the surface of all micropores [23,24], N₂ adsorption data yield the total micropore volume, $W_o(N_2)$. Thus, the mean micropore size (L_o) was higher when determined by N₂ versus CO₂ adsorption (Table 2).

Table 3 lists the chemical characteristics of carbon, showing that the study carbons are predominantly basic, with pH of point of zero charge values ranging from 7.7 (carbon M) to 9.0 (carbon S). The carbon from petroleum coke (carbon C) had an ash content of only 0.42%.

Table 4 shows the results obtained in water and benzene immersion calorimetry experiments with the different activated carbons. Adsorption enthalpies determined by immersion calorimetry of an activated carbon in water depend on the interactions with polar sites (acid or basic), the micropore filling and the external surface wetting. Hence, the first process is specific and corresponds to relatively high energies, whereas the other two are due to lower energy non-specific interactions [25,26]. Due to this specific interaction, a relationship can be established between the water immersion enthalpy and surface oxygen content of different carbons [27,28]. Thus, when water adsorption heat is expressed per gram of carbon, there is a linear relationship (0.9979 correlation coefficient) with the oxygen percentage of activated carbon (Table 3). Furthermore, the adsorption enthalpy of the non-polar benzene molecule, $\Delta H_f(C_6H_6)$, does not depend so directly on the chemical nature of carbon surface but rather on the distribution of its porosity [25,26]. Thus, data obtained from calorimetry with benzene show an inverse relationship with mean $L_o(N_2)$ and $L_o(CO_2)$ micropore size (Table 2).

If the polar character of the water molecule is related to the non-polar character of benzene, the relative hydrophobicity of carbon can be determined by means of the hydrophobicity coefficient given by Eq. (1)

$$1 - \frac{\Delta H_f(H_2O)}{\Delta H_f(C_6H_6)} \quad (1)$$

Table 4 shows the relative hydrophobicity coefficients for activated carbon. Carbon hydrophobicity is a very important characteristic for its use as adsorbent in an aqueous solution because it enhances the adsorption process. These carbons showed intermediate hydrophobicity, with values of 0.52–0.67, and the hydrophobicity coefficient increased with a decrease in oxygen content of the carbon (Table 3).

3.2. Nitroimidazole adsorption processes

The mechanisms involved in the process of nitroimidazole adsorption and the adsorption capacity of carbon were determined by obtaining the corresponding adsorption isotherms. Fig. 2 depicts, as an example, the normalized adsorption isotherms of the four

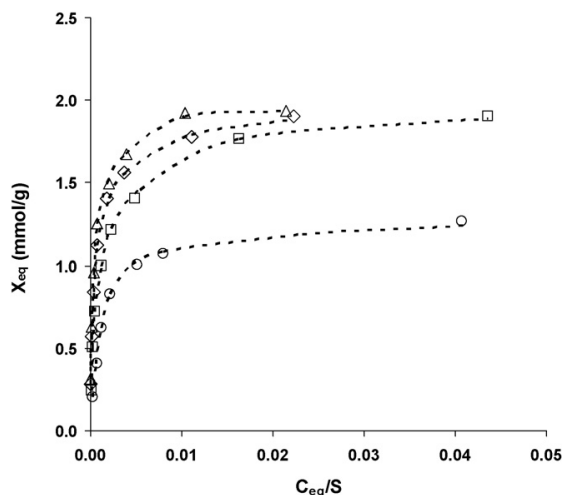


Fig. 2. Adsorption isotherms of nitroimidazoles on carbon S, pH 7, T 298 K. [S] = 1 g/L. (◇) MNZ; (△) DMZ; (○) TNZ; (□) RNZ.

nitroimidazoles for activated carbon S. It shows the millimoles of nitroimidazole adsorbed per gram of carbon (X_{eq}) versus the equilibrium concentrations normalized for the solubility of each nitroimidazole in water at 298 K (C_{eq}/S). Isotherms show the L form of the classification by Giles et al. [29,30], suggesting that the aromatic rings of nitroimidazole molecules are adsorbed in parallel to the carbon surface and that there is no major competition between nitroimidazoles and water molecules for the active adsorption centres on the carbon.

Langmuir (Eq. (2)) and Freundlich (Eq. (3)) models were applied to the experimental adsorption isotherm data. They are the most widely used models for describing this type of process and are represented mathematically as:

$$\frac{C_{eq}}{X_{eq}} = \frac{C_{eq}}{X_m} + \frac{1}{BX_m} \quad (2)$$

$$X_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

The correlation coefficients obtained were >0.99 for all systems with the Langmuir equation (Table 6) but ranged from 0.842 for the TNZ-carbon S system to 0.987 for DMZ-carbon M when the Freundlich equation was applied (Table 7). Although both models served to explain our results, the Langmuir model fitted better the experimental data.

The adsorption capacity was very elevated for all carbons and nitroimidazoles (Table 6), with X_m values ranging from 1.04 mmol/g for TNZ-carbon C to 2.04 mmol/g for DMZ-carbon C. In general, relative affinity values, BX_m , were also higher than those usually reported in aromatic compound adsorption [31], indicating the high chemical affinity of nitroimidazoles for carbon. Interestingly, the constant B value in Langmuir's equation (related to adsorption energy) increased in the order DMZ < MNZ < RNZ < TNZ, which may be related to the solubility of these nitroimidazoles in water, with an increase in their adsorption energy as solubility decreases (Table 1). The corresponding values of the Freundlich exponential coefficient, $1/n$, were low, ranging from 0.214 to 0.295 (Table 7), which also indicates strong adsorbent–adsorbate interactions [32].

The adsorption capacity of carbon for the different nitroimidazoles was expressed per unit of carbon surface area, X_m , to enable comparisons among them (Table 6). Except in the case of TNZ, the adsorption capacity of carbon increased in the order M < S < C, which may be related to the oxygen content of carbon, which increased

Table 6
Parameters obtained by applying Langmuir's equation to the adsorption isotherms of nitroimidazoles on activated carbon S, M and C.

Nitroimidazole	X_m (mmol/g)			X'_m ($\times 10^3$ mmol/m ²)			B (L/mmol)			BX_m (L/g)		
	S	M	C	S	M	C	S	M	C	S	M	C
MNZ	1.92	1.25	1.68	1.56	0.96	1.98	52.11	9.44	23.50	100.00	11.82	39.37
DMZ	1.99	1.32	2.04	1.62	1.01	2.40	43.84	9.38	23.29	87.24	12.39	47.62
TNZ	1.37	1.56	1.04	1.12	1.20	1.23	75.79	94.24	56.45	104.17	147.06	58.82
RNZ	1.97	1.82	1.89	1.61	1.40	2.23	52.85	25.49	24.57	104.11	46.51	46.51

X_m = adsorption capacity; B = Langmuir's constant; BX_m = adsorbent–adsorbate relative affinity.

Table 7
Parameters obtained by applying Freundlich's equation to the adsorption isotherms of nitroimidazoles on activated carbon S, M and C.

Nitroimidazole	S			M			C		
	1/n	K_f (L/g)	r^2	1/n	K_f (L/g)	r^2	1/n	K_f (L/g)	r^2
MNZ	0.247	403.27	0.925	0.268	171.67	0.968	0.282	248.42	0.932
DMZ	0.235	408.97	0.901	0.261	191.20	0.987	0.260	345.46	0.893
TNZ	0.295	268.47	0.842	0.214	439.44	0.915	0.280	200.26	0.885
RNZ	0.223	479.40	0.935	0.262	317.03	0.967	0.240	361.80	0.928

1/n = exponential Freundlich's coefficient; K_f = Freundlich's affinity parameter; r^2 = correlation coefficient.

in the same direction (Table 3). Thus, in the case of carbon C and S, this oxygen is mainly forming phenolic groups (Table 3), which are electronic activators of the aromatic rings of carbon graphene planes; this favours the adsorption of aromatic compounds like nitroimidazoles, which can be adsorbed by dispersion interactions of π electrons of their aromatic rings with π electrons of the carbon graphene planes [33]. Furthermore, the presence of oxygen in the carbon favours the establishment of hydrogen bridge bonds between nitroimidazoles and the carbon surface. These bonds may be responsible for the strong adsorbent–adsorbate interactions detected in these systems and commented above.

Comparison of the adsorption capacity of carbon for each nitroimidazole (X'_m) shows that, with the exception of carbon M, X'_m decreased in the order DMZ > RNZ > MNZ > TNZ. These results show some relationship with the size of the nitroimidazole molecules (Table 1) and hence with their accessibility to the carbon porosity. Thus, TNZ has the largest molecule size and was the least adsorbed, whereas DMZ has the smallest molecule size and therefore highest accessibility to the carbon surface and showed the highest adsorption. Besides the accessibility of nitroimidazoles to the carbon surface, the electronic density of their aromatic ring also increases their adsorption, since it enhances the above-mentioned π – π adsorbate–adsorbent dispersion interactions. Based on the chemical composition of these nitroimidazoles and the electronic activating/deactivating power of the groups they contain, the electronic density of aromatic rings decreases in the order DMZ > RNZ \approx MNZ > TNZ, the same order found for the increase in adsorption capacity of these nitroimidazoles. These results demonstrate that the adsorption process is mainly determined by the adsorbent–adsorbate dispersion interactions described above.

3.3. Influence of medium pH on nitroimidazole adsorption

Fig. 3 shows, as an example, the influence of solution pH on nitroimidazole adsorption of activated carbon M. The solution pH did not significantly affect the process of adsorption of nitroimidazoles on carbon M between pH 4 and 11, but all four nitroimidazoles showed a slight decrease at pH 2. According to their pK_{a1} values (Fig. 1), this is because of the protonation of nitroimidazoles at pH values close to 2. As a result, repulsive electrostatic interactions are established between the carbon surface, positively charged at pH 2 ($pH_{\text{solution}} < pH_{\text{PZC}}$) and the nitroimidazoles, positively charged at pH values close to 2. Similar results were observed for the other carbon samples.

Results depicted in Fig. 3 verify that electrostatic interactions do not play a major role in the adsorption of nitroimidazoles on activated carbon surface between pH 4 and 11, since nitroimidazole molecules are neutral under these conditions and surface oxygenated groups of the activated carbon progressively ionize with higher solution pH. Therefore, the increase in negative surface charge does not produce a reduction in the adsorption of the contaminants. These data confirm that non-electrostatic interactions are largely responsible for the adsorption of these compounds on activated carbon, as reported in the above section.

3.4. Influence of ionic strength on nitroimidazole adsorption process

The interactions involved in this process were investigated by studying the influence of ionic strength on nitroimidazole adsorption. Radovic et al. [31] reported that the presence of electrolytes in the solution may modify the strength of adsorbate–adsorbent interactions due to a screening effect.

Fig. 4 shows, as an example, the results of nitroimidazole adsorption on carbon M in the presence of increasing NaCl concentrations. The presence of ionic strength in the solution did not change the

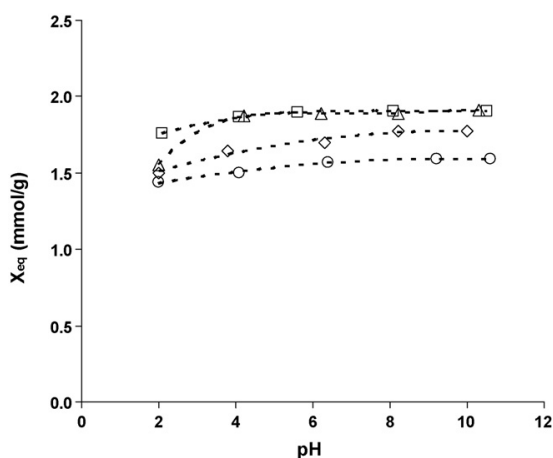


Fig. 3. Influence of pH in nitroimidazole adsorption process on carbon M. T 298 K. $[M] = 1$ g/L; (◇) MNZ; (△) DMZ; (○) TNZ; (□) RNZ. $[Nitroimidazole]_0 = 600$ mg/L.

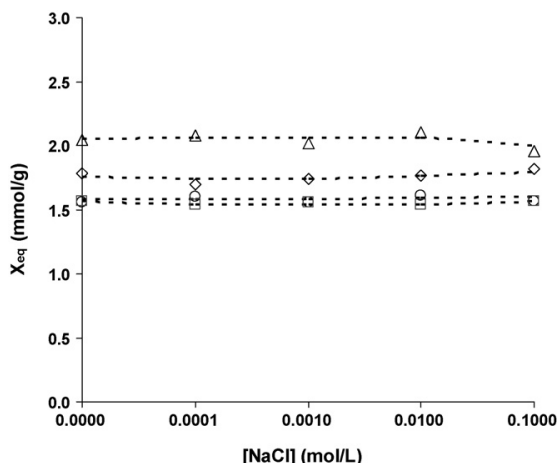


Fig. 4. Influence of ionic strength on nitroimidazole adsorption on carbon M. pH 7, T 298 K, [M]=1 g/L. (◊) MNZ; (Δ) DMZ; (○) TNZ; (◻) RNZ. [Nitroimidazole]₀ = 600 mg/L.

capacity of carbon M to adsorb any of the compounds, and similar results were obtained for the other activated carbon samples. These results confirm that the interactions governing these adsorption processes are not electrostatic.

3.5. Influence of the presence of microorganisms on nitroimidazole adsorption (bioadsorption)

The presence of microorganisms has a major influence on the effectiveness of activated carbon in water treatment because they can be adsorbed on the carbon and form bacteria colonies on its surface (biological activated carbon) [20,34]. Their presence on the carbon surface can have beneficial effects, including: (1) prolongation of carbon bed life due to the transformation of organic biodegradable matter into biomass, carbon dioxide and waste products, avoiding carbon saturation [35] and (2) formation by the adsorbed microorganisms of a biofilm that changes the texture of the carbon and its surface charge, which can improve the adsorption of some contaminants [20]. Bacteria range in size from 0.3 to 30 μm [36,37], therefore their adsorption on the carbon has a direct effect on the largest micropores, although they also exert an indirect effect by blocking the entrance of smaller pores.

Fig. 5 depicts the adsorption/bioadsorption isotherms of DMZ and RNZ on carbon S in the presence and absence of microorganisms. Application of Langmuir's equation to these isotherms (Table 8) showed that the presence of microorganisms during the adsorption of these nitroimidazoles increases the adsorption capacity of carbon S by 22% and decreased the adsorbate-adsorbent relative affinity values (BX_m) by around 60%. These results suggest that the presence of bacteria produces a change in the main interactions responsible for the adsorption and may therefore affect the adsorption mechanism. Nitroimidazole biodegradation kinetics by the bacteria under study were investigated before obtaining

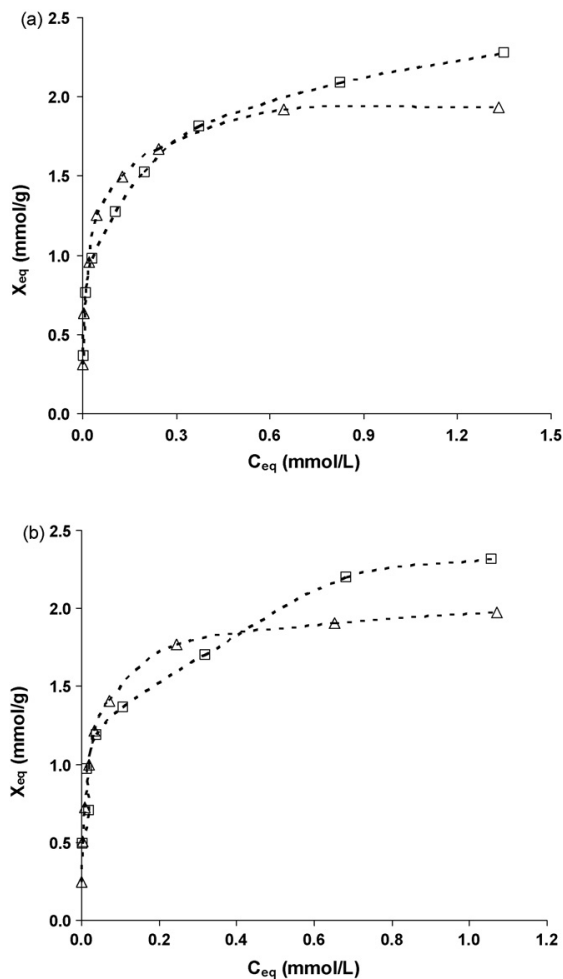


Fig. 5. Adsorption isotherms of DMZ (a) and RNZ (b) in the presence (◻) and absence (Δ) of microorganisms on carbon S. pH 7, T 298 K, [S]=1 g/L.

the bioadsorption isotherms, observing no biodegradation of these compounds under the experimental conditions used.

Previous papers [34,20] reported that the effect of microorganism adsorption on the chemical and textural properties of activated carbon S included: (i) a decrease in the external surface area, due to pore blocking and (ii) a reduction in the pH_{PZC} value, increasing the negative charge density on the activated carbon surface. Moreover, because the external walls of bacteria are formed by phospholipids [38], their adsorption on activated carbon increases the hydrophobicity of the carbon surface. Thus, results shown in Fig. 5 and Table 8 may be explained by this increase in the hydrophobicity of the activated carbon surface, which is known to considerably favour the adsorption process.

Table 8

Results obtained by applying Langmuir's equation to the adsorption isotherms of DMZ and RNZ on carbon S in the presence and absence of microorganisms.

Activated carbon	DMZ				RNZ			
	With bacteria		Without bacteria		With bacteria		Without bacteria	
	X_m (mmol/g)	BX_m (L/g)	X_m (mmol/g)	BX_m (L/g)	X_m (mmol/g)	BX_m (L/g)	X_m (mmol/g)	BX_m (L/g)
S	2.44	31.06	1.99	87.24	2.42	44.25	1.97	104.11

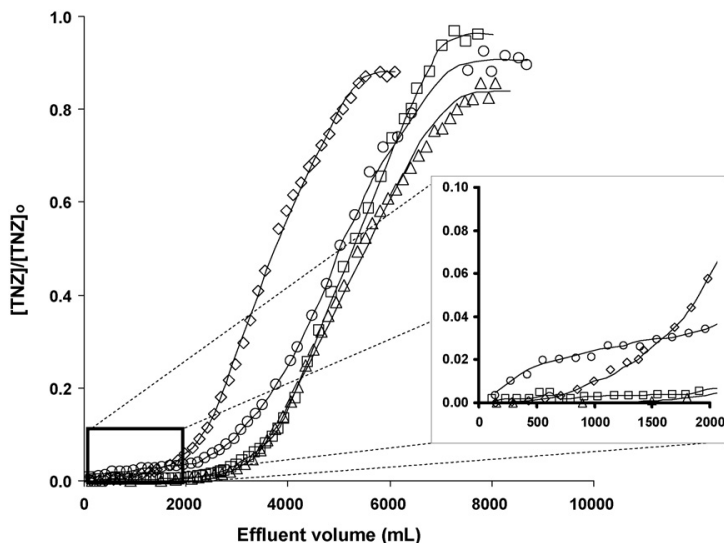


Fig. 6. Breakthrough curves of TNZ on carbon M as a function of the type of water used. T 298 K. (\diamond) Ultrapure water; (\square) surface; (Δ) groundwater; (\circ) wastewater. $[\text{Nitroimidazole}]_0 = 100 \text{ mg/L}$.

Table 9

Characteristics of carbon M columns in the adsorption of TNZ as a function of the type of water used.

Water	$X_{0.02}^a$ (mmol/g)	$V_{0.02}^b$ (mL)	ϕ^c	H_{MTZ}^d (cm)	Du^e (%)
Ultrapure	0.35	1377	0.636	6.044	41.14
Surface	0.64	2693	0.660	4.341	56.13
Groundwater	0.73	2870	0.591	4.697	57.50
Waste	0.17	700	0.694	7.670	15.77

^a Amount of TNZ adsorbed in the point of breakthrough of the column.

^b Volume treated in the point of breakthrough of the column.

^c Fractional capacity of the mass transference zone.

^d Height of the mass transference zone.

^e Degree of utility.

3.6. Adsorption of TNZ nitroimidazole on activated carbon in dynamic regime: influence of the chemical characteristics of the water

The adsorption of nitroimidazole in dynamic regime was studied in surface, groundwater and wastewaters with different chemical characteristics (Table 5). The wastewater sample had a high concentration of organic matter, while the surface water had high concentrations of calcium and magnesium ions, and the groundwater also showed a high degree of mineralization with high electric conductivity and hardness.

Fig. 6 depicts the breakthrough curves for TNZ adsorption on columns of activated carbon M in the waters described in Table 5. These curves were used [22] to determine the characteristics of the different columns (Table 9). In all types of water, the amount adsorbed at the breakthrough point of the column ($X_{0.02}$) was much lower than the amount adsorbed in static regime (Table 6). This less effective adsorption in dynamic versus static regime can be attributed to problems of TNZ diffusion to the interior of carbon pores. The differences in the values of the column characteristics as a function of the chemical composition of the different waters were analyzed. $V_{0.02}$ and $X_{0.02}$ values and the degree of utility of the column (Du) were much higher in surface water and especially in groundwater than in ultrapure water (Table 9), and the height of the mass transference zone was lower in the former waters, indicating an increase in the effectiveness of the treatment. Two effects may explain these findings: (i) lower

solubility of nitroimidazoles in surface and groundwater as a consequence of their higher alkalinity and salinity, since non-polar organic compounds are known to markedly decrease their solubility in the presence of salts [39,40], explaining the increase in $V_{0.02}$, $X_{0.02}$ and Du and (ii) the presence of Ca^{2+} ions may modify the adsorption of organic molecules on activated carbon, since this ion can react as a co-adsorbate by creating a bridge between the structure of activated carbon and adsorbed molecules [41,42].

Markedly lower $V_{0.02}$, $X_{0.02}$ and Du values and a higher H_{MTZ} value were obtained for TNZ adsorption in wastewaters, because adsorption of dissolved organic matter on carbon surface would reduce the surface area available for the adsorption of TNZ molecules. The effectiveness of treatment would be reduced by the competition between dissolved organic matter and TNZ molecules for active sites on the activated carbon, as previously reported [43,44]. Similar values for the fractional capacity of the mass transference zone (ϕ) were observed in all water samples studied (Table 9).

The results presented in Table 9 and Fig. 6 are very interesting from application point of view. Thus, according to the results obtained nitroimidazoles could be efficiently removed from surface and groundwater by adsorption on activated carbon; however, due to the high concentration of organic carbon dissolved in wastewater, activated carbon adsorption would not be the best technological alternative to remove nitroimidazoles from wastewater.

4. Conclusions

The capacity of carbon to adsorb nitroimidazoles is directly related to the density of delocalized π electrons in the graphene layers of the carbon and the electronic density of the nitroimidazole aromatic ring. This indicates that π – π dispersion type interactions between carbon graphene layers and nitroimidazole aromatic rings are responsible for the adsorption process. Hence, adsorption is favoured by electron activating groups in both the carbon surface and the nitroimidazoles.

The pH of the medium and the concentration of the electrolyte present do not have a major effect on the adsorption of these compounds on activated carbon, indicating that adsorbent–adsorbate electrostatic interactions do not play an important role in the adsorption processes studied.

Nitroimidazoles are not degraded by the microorganisms used in the biological treatment stage of a wastewater treatment plant. However, the presence of these microorganisms during the adsorption of these compounds increases their adsorption/bioadsorption on the activated carbon, although interactions between adsorbate and carbon surface are weakened. These results are explained by the increase in hydrophobicity of the carbon surface through adsorption of some of the bacteria present.

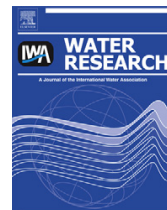
Results obtained in dynamic regime show that the adsorption capacity of the activated carbon was markedly higher in surface and groundwater than in ultrapure water and urban wastewaters. These results may be explained by the low nitroimidazole solubility in waters with high alkalinity and the reduction in available surface area that results from the adsorption of dissolved organic matter present in wastewaters.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by MEC-DGI and FEDER (Project: CTQ2007-67792-C02-01/PPQ) and by the Junta de Andalucía (Project: RNM3823).

References

- [1] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhøft, S.E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review, *Chemosphere* 36 (1998) 357–393.
- [2] D. Calamari, Assessment of persistent and bioaccumulating chemicals in the aquatic environment, *Toxicology* 181–182 (2002) 183–186.
- [3] M.L. Richardson, J.M. Bowron, The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment, *J. Pharm. Pharmacol.* 37 (1985) 1–12.
- [4] N.E. Adler, J. Koschorreck, B. Rechenberg, Environmental impact assessment and control of pharmaceuticals: the role of environmental agencies, *Water Sci. Technol.* 57 (2008) 91–97.
- [5] E.R. Cooper, T.C. Siewicki, K. Phillips, Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment, *Sci. Total Environ.* 398 (2008) 26–33.
- [6] N.J. Ayscough, J. Fawell, G. Franklin, W. Young, Review of human pharmaceuticals in the environment, R&D Technical Report, Environment Agency, Bristol, UK, 2000.
- [7] K. Kümmerer, Antibiotics in the environment, in: K. Kümmerer (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment, Sources, Fate, Effects and Risks*, third revised and enlarged edition, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 73–93.
- [8] A. Al-Ahmad, F.D. Daschner, K. Kümmerer, Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37 (1999) 158–163.
- [9] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere* 40 (2000) 701–710.
- [10] K. Kümmerer, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review, *Chemosphere* 45 (2001) 957–969.
- [11] A. Bendesky, D. Menéndez, P. Ostrosky-Wegman, Is metronidazole carcinogenic? *Mutat. Res-Rev Mutat.* 511 (2002) 133–144.
- [12] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llompart, C. García-Jares, I. Rodríguez, et al., Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.* 38 (2004) 2918–2926.
- [13] R. Lindberg, P. Jarnheimer, B. Olsen, M. Johansson, M. Tyskjeld, Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards, *Chemosphere* 57 (2004) 1479–1488.
- [14] F.P. Tally, B. Goldin, N.E. Sullivan, Nitroimidazoles: in vitro activity and efficacy in anaerobic infections, *Scan. J. Infect. Dis.* 13 (1981) 46–53.
- [15] A.H. Lau, N.P. Lam, S.C. Piscitelli, L. Wilkes, L.H. Danziger, Clinical pharmacokinetics of metronidazole and other nitroimidazole anti-infectives, *Clin. Pharmacokinet.* 23 (1992) 328–364.
- [16] A. Wennmalm, B. Gunnarsson, Public health care management of water pollution with pharmaceuticals: environmental classification and analysis of pharmaceutical residues in sewage water, *Drug Inf. J.* 39 (2005) 291–297.
- [17] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke, *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 113–120.
- [18] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, 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* 41 (2003) 303–307.
- [19] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons, *Langmuir* 20 (2004) 9217–9222.
- [20] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions, *Carbon* 41 (2003) 323–330.
- [21] D.J. Brenner, N.R. Krieg, J.T. Staley, G.M. Garrity, *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, Springer, New York, 2005.
- [22] J.S. Zogorski, S.D. Faust, Operational parameters for optimum removal of phenolic compounds from polluted waters by columns of activated carbon, in: P.H. Cheremisinoff, E. Ellerbusch (Eds.), *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1978, pp. 753–763.
- [23] J. Garrido, A. Linares-Solano, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa, Use of N₂ vs. CO₂ in the characterization of activated carbons, *Langmuir* 3 (1987) 76–81.
- [24] F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano, Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods, *Chem. Phys. Carbon* 21 (1989) 1–146.
- [25] M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37 (1999) 1215–1221.
- [26] M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry, *Carbon* 38 (2000) 825–829.
- [27] R.H. Bradley, I. Sutherland, E. Sheng, Relationship between carbon black surface chemistry and energy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 3201–3207.
- [28] S.S. Barton, M.J.B. Evans, J.A.F. MacDonald, Adsorption of water vapor on non-porous carbon, *Langmuir* 10 (1994) 4250–4252.
- [29] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755–765.
- [30] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II. Experimental interpretation, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 766–778.
- [31] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chem. Phys. Carbon* 27 (2001) 227–403.
- [32] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Ed. Methuen & Co., London, 1926.
- [33] R.W. Coughlin, F.S. Ezra, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968) 291–297.
- [34] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J. Chem. Technol. Biot.* 76 (2001) 1209–1215.
- [35] D.P. Wilcox, E. Chang, K.L. Dickson, K.R. Johansson, Microbial growth associated with granular activated carbon in a pilot water treatment facility, *Appl. Environ. Microb.* 46 (1983) 406–416.
- [36] T.J. Beveridge, R.J. Doyle, *Metal Ions and Bacteria*, Wiley, New York, 1989.
- [37] M.N. Hughes, R.K. Poole, Metal speciation and microbial growth—the hard (and soft) facts, *J. Gen. Microbiol.* 137 (1991) 725–734.
- [38] H. Mikaido, H. Vaara, Outer membrane in *Escherichia coli* and *Salmonella typhimurium*, in: F.C. Neidhardt (Ed.), *Cellular and Molecular Biology*, American Society for Microbiology, Washington, DC, 1987, pp. 3–22.
- [39] C.C. West, J.H. Harwell, Surfactants and subsurface remediation, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 2324–2330.
- [40] J.E. Flaming, R.C. Knox, D.A. Sabatini, T.C. Kibbey, Surfactant effects on residual water and oil saturations in porous media, *Vadose Zone J.* 2 (2003) 168–176.
- [41] P. Lafrance, M. Mazet, Adsorption of humic substances in the presence of sodium salts, *J. Am. Water Works Assoc.* 81 (1989) 155–162.
- [42] F.S. Cannon, V.L. Shoenyng, R.G. Lee, G. Dagois, Reaction mechanism of calcium-catalyzed thermal regeneration of spent granular activated carbon, *Carbon* 32 (1994) 1285–1301.
- [43] M.C. Carter, W.J. Weber Jr., K.P. Olmstead, Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC, *J. Am. Water Works Assoc.* 84 (1992) 81–91.
- [44] J.E. Kilduff, A. Wigton, Sorption of TCE by humic-preloaded activated carbon: incorporating size-exclusion and pore blockage phenomena in a competitive adsorption model, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 250–256.
- [45] M.M. Dubinin, Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures, *Carbon* 23 (1985) 373–380.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment

M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla*

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 March 2009

Received in revised form

20 April 2009

Accepted 21 May 2009

Published online 29 May 2009

Keywords:

Gamma irradiation

Antibiotics

Oxidation

Radicals

ABSTRACT

The main objectives of this study were: (1) to investigate the decomposition and mineralization of nitroimidazoles (Metronidazole [MNZ], Dimetridazole [DMZ], and Tinidazole [TNZ]) in waste and drinking water using gamma irradiation; (2) to study the decomposition kinetics of these nitroimidazoles; and (3) to evaluate the efficacy of nitroimidazole removal using radical promoters and scavengers. The results obtained showed that nitroimidazole concentrations decreased with increasing absorbed dose. No differences in irradiation kinetic constant were detected for any nitroimidazole studied ($0.0014\text{--}0.0017\text{ Gy}^{-1}$). The decomposition yield was higher under acidic conditions than in neutral and alkaline media. Results obtained showed that, at appropriate concentrations, H_2O_2 accelerates MNZ degradation by generating additional HO^\cdot ; however, when the dosage of H_2O_2 exceeds the optimal concentration, the efficacy of MNZ degradation is reduced. The presence of t-BuOH (HO^\cdot radical scavenger) and thiourea (HO^\cdot , H^\cdot and e_{aq}^- scavenger) reduced the MNZ irradiation rate, indicating that degradation of this pollutant can take place via two pathways: oxidation by HO^\cdot radicals and reduction by e_{aq}^- and H^\cdot . MNZ removal rate was slightly lower in subterranean and surface waters than in ultrapure water and was markedly lower in wastewater. Regardless of the water chemical composition, MNZ gamma irradiation can achieve i) a decrease in the concentration of dissolved organic carbon, and ii) a reduction in the toxicity of the system with higher gamma absorbed dose.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Antibiotics are among the most important pharmaceuticals in medicine today. Antibiotics used for humans and animals can be introduced into different environmental compartments as parent compounds or metabolites, mainly due to excretion, improper disposal of expired or surplus medications into sewage systems, and agricultural and aquacultural activities. Accordingly, various antibiotics and their metabolites have been found in municipal wastewater treatment plants, surface waters and groundwaters (Hirsch et al., 1999; Giger et al., 2003; Kümmerer, 2003). Many antibiotics are not completely removed by traditional biological processes and

are eventually released into surface waters. Prolonged exposure to low concentrations of antibiotics leads to the induction of resistance in bacterial strains. This resistance can be transferred to humans via environmental exposure, although this remains a controversial issue.

There have been several recent investigations on the treatment of wastewater containing antibiotics, generally focussing on biological processes. Alexy et al. studied 18 antibiotics and found that none were readily biodegradable in the Closed Bottle Test (OECD 301 D, 1992) (Alexy et al., 2004). Kümmerer et al. reported that samples of clinically important antibiotics were not biodegraded and their genotoxicity was not eliminated by biological treatments. A combined anaerobic–aerobic treatment

* Corresponding author. Tel.: +34 958248523; fax: +34 958248526.

E-mail address: jrivera@ugr.es (J. Rivera-Utrilla).

0043-1354/\$ – see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.watres.2009.05.033

system for high-strength pharmaceutical wastewater proved effective to reduce chemical oxygen demand (COD) but not to remove antibiotics (Kümmerer et al., 2000).

Recently developed advanced oxidation processes (AOPs) have demonstrated potential as alternative processes for the treatment of effluents containing toxic organic chemicals (Dantas et al., 2008; Klavarioti et al., 2009). Ozonation was effective in reducing the COD and increasing the biodegradability of wastewater containing various antibiotics. A single ozonation process for the oxidation of amoxicillin showed a low degree of mineralization, even with long reaction times (Andreozzi et al., 2005). Balcioglu and Ötger (2003) proposed that ozonation could be successfully used as a pretreatment to enhance the biodegradability of antibiotics in wastewater but could not achieve their complete mineralization. The efficiency of direct photolysis is usually enhanced when organic micropollutant irradiation is combined with hydrogen peroxide, a strong oxidant whose photolytic dissociation yields hydroxyl radicals, thus facilitating the degradation process. The beneficial role of hydrogen peroxide-promoted photolysis (also referred to as indirect photolysis) has been demonstrated in recent studies (Vogna et al., 2004).

Use of gamma radiolysis in the environmental remediation of drinking and wastewater is a promising treatment technology; the chemistry behind these technology is under extensive investigation (Drzewicz et al., 2004; Hsieh et al., 2004; Wojnárovits and Takács, 2008). Together with the removal of target chemical contaminant, one should also concern the elimination of a series of intermediates of progressively higher oxygen-to-carbon ratios that are involved in the conversion of an organic molecule to carbon dioxide.

Among the many kinds of antibiotics available, the target antibiotics selected for this study were nitroimidazoles, which are widely used to treat infections caused by anaerobic and protozoan bacteria, e.g., *Trichomonas vaginalis* and *Giardia lamblia* (Tally et al., 1981; Lau et al., 1992). Besides their use in human beings, nitroimidazoles are also added to poultry and fish feed, leading to their accumulation in the animals, in the water of fish-farms, and, especially, in effluents from meat industries (Kümmerer, 2001). Moreover, nitroimidazoles are among the most widely produced and prescribed antibiotics in many countries and have been detected at concentrations of several µg/L in sewage treatment plants.

This study focused on the use of gamma radiation as an AOP for the complete mineralization of antibiotics. The main objectives were: (1) to investigate the decomposition and mineralization of nitroimidazoles (Metronidazole, Dimetridazole, and Tinidazole) in waste and drinking water using gamma irradiation; (2) to study the decomposition kinetics of these nitroimidazoles; and (3) to evaluate the efficacy of nitroimidazole removal using radical promoters and scavengers

2. Experimental

2.1. Chemicals and reagents

2.1.1. Reagents

All of the chemical reagents used (tert-butanol (t-BuOH), phosphoric acid, hydrochloric acid, sodium hydroxide,

hydrogen peroxide, acetonitrile, thiourea) were high-purity analytical grade reagents supplied by Sigma–Aldrich. The ultrapure water was obtained from a Milli-Q® system (Millipore).

2.1.2. Pharmaceuticals

The nitroimidazoles selected for this study were: i) Metronidazole (MNZ), ii) Dimetridazole (DMZ) and iii) Tinidazole (TNZ), all supplied by Sigma–Aldrich. The chemical structure and characteristics of these compounds are displayed in Fig. 1 and Table 1, respectively.

2.2. Analytical methods

Chromatographic follow-up of nitroimidazole concentrations used a WATERS ALLIANCE 2690a analytical HPLC with a WATERS M-996 photodiode detector and automatic injector with capacity for 120 flasks. The chromatographic column was Nova-Pak® C₁₈ Cartridge, particle size 4 µm and 3.9 × 150 mm I.D. The mobile phase used was a buffer solution of pH 4.3 with 96% 5.0 mM ammoniac acetate and 4% acetonitrile in isocratic mode at a 1 mL min⁻¹ flow. Five- or six-point linear standard calibration curves were constructed prior to and periodically throughout the analyses period to verify the stability of the system. Duplicate or sometimes triplicate samples were prepared and analyzed for each sample.

Total organic carbon was measured by using a Shimadzu V-CSH system with ASI-V autosampler.

Solution toxicity was determined by means of a Dr. Lange LUMISTox 300 photometer, consisting of a bioluminescence-measuring unit connected to an incubation unit (Water quality. ISO 11348-1, 2 & 3, 1998). The measurement is based on inhibition of the luminosity intensity of marine bacteria *Vibrio fischeri*, NRRL-B-11177, after a 15-min exposure with the toxic sample. Nitroimidazole toxicity is expressed as the percentage of bacteria inhibition, as a function of irradiation dose.

2.3. Irradiation

Gamma irradiation was performed using a high-level ⁶⁰Co source (Cobalt 60 Teletherapy Unit Theratron 780/303) at the San Cecilio Hospital (Granada, Spain). The initial activity of the source was around 2.22 × 10¹⁴ Bq (6.000 Ci), with dose rate of 310 Gy/h at 20-cm distance from the source. Absorbed doses were measured by using the alanine-EPR dosimetry system. For gamma radiolysis, the nitroimidazole-containing aqueous sample solutions were placed into 5 ml glass screw cap bottles

Table 1 – Characteristics of the nitroimidazoles under study.

Nitroimidazole	Molecular weight (g/mol)	Solubility ^a (mol/L)	pK _{ow} ^b	pK _{a1}	pK _{a2}
MNZ	171.15	0.041	0.02	2.58	14.44
DMZ	141.13	0.062	-0.31	2.81	-
TNZ	247.27	0.008	0.35	2.30	-

^a Solubility in water, 298 K.

^b Octanol–water partition coefficients.

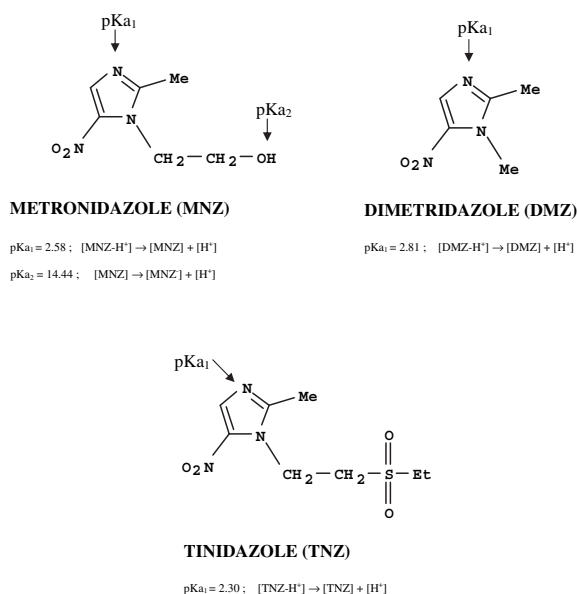


Fig. 1 – Chemical structure and acidity constants of nitroimidazoles.

with no headspace. All solutions were allowed to reach equilibrium with atmospheric pressure and room temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) before irradiation and were sealed with screw caps to prevent the introduction of air.

2.4. Collection and characterization of waters from treatment plants

Natural (subterranean and surface) water samples were collected from a drinking water treatment plant, and wastewater samples from a wastewater treatment plant. Both were supplied by Aguas y Servicios de la Costa Tropical company (Motril, Spain). After characterization of the waters, they were filtered and cold stored until use.

2.5. Calculation of G-value

The G-value is defined as the number of molecules of a product formed, or the change of a reactant, per 100 eV absorbed energy; it is calculated using the following equation (Spinks and Woods, 1990; Woods and Pikaev, 1994):

$$G = \frac{R(6.023 \times 10^{23})}{D(6.24 \times 10^{16})} \quad (1)$$

where R is the disappearance in the concentrations of reactant, nitroimidazole (M), D the absorbed dose (Gy), 6.023×10^{23} Avogadro's number and 6.24×10^{16} the conversion factor from Gy to 100 eV/L.

2.6. Dose constants

The dose constant, k, is the slope of the natural logarithm (ln) of the organic micropollutant concentration in mM versus

dose (Gy). Dose constants were used to calculate the dose required for 50% and 90% nitroimidazole degradation ($D_{0.5}$ and $D_{0.9}$ values) by using Eqs. (2) and (3):

$$D_{0.5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

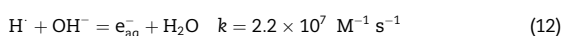
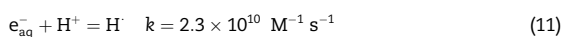
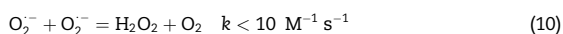
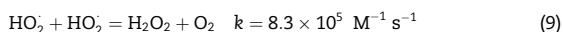
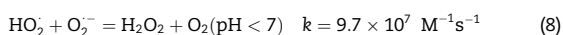
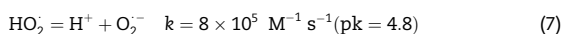
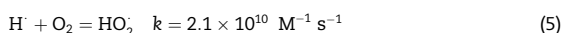
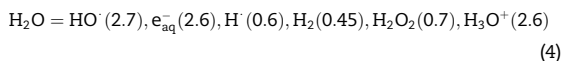
$$D_{0.9} = \frac{\ln 10}{k} \quad (3)$$

$D_{0.5}$ and $D_{0.9}$ were used for the analysis of solute removal (Cooper et al., 1993).

3. Results and discussion

3.1. Radiolytic degradation of nitroimidazoles

Degradation of water pollutants by ionizing radiation is initiated by the primary products of water radiolysis, which are given in Eqs. (4)–(12) (Basfar et al., 2005). The values in brackets are the radiation-chemical yields of these species (G-values) per 100 eV of absorbed energy at pH 7. Approximately equal amounts of reducing and oxidizing species are formed by water radiolysis. In the presence of dissolved oxygen, the reducing radicals H^\cdot and e_{aq}^- are converted into HO_2^\cdot and $O_2^{\cdot-}$, reactions (5) and (6). HO_2^\cdot and its conjugate base $O_2^{\cdot-}$ exist in a pH-dependent equilibrium, reaction (7). In the absence of metal ions, they have very low reactivity to many organic compounds, such as phenols and aliphatic acids, therefore their disproportionation to H_2O_2 and O_2 at pH < 8 is of major importance. Fundamental properties of HO_2^\cdot and $O_2^{\cdot-}$ radicals and their rate of disproportionation were previously reported (Basfar et al., 2005).



The concentration of the targeted organic compounds decreases exponentially with higher absorbed dose (results not shown) which can be represented by Eq. (13). The exponential Eq. (13) is analogous to a pseudo first-order and time-dependent rate reaction. Eq. (14), a modified version of Eq. (13), was used to calculate the dose constant, k , from a linear least-squares fit of the experimental data.

$$C = C_0 e^{-kD} \quad (13)$$

$$\ln C = \ln C_0 - kD \quad (14)$$

In these equations, C is the aqueous concentration of nitroimidazole after irradiation, C_0 the initial concentration of nitroimidazole, k the dose constant in reciprocal dose rather than reciprocal time units and D the absorbed dose.

Nitroimidazole removal efficacy can be quantitatively described in terms of two parameters, G -value and k , whose values are shown in Table 2. These values were similar for the three nitroimidazoles studied, $k = 0.0014\text{--}0.0017 \text{ Gy}^{-1}$ and $G = 1.27\text{--}1.36$. These results indicate that the presence of different substituent groups in the aromatic rings of these nitroimidazoles does not significantly modify their removal rate, which may be due to the similar affinity of these three compounds for HO^\cdot radicals. Thus, Sánchez-Polo et al. (2008) reported HO^\cdot radical rate constants of $4.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $5.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $4.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for MNZ, DMZ and TNZ, respectively. Similar results were found by Song et al.

(2009) analyzing the gamma irradiation of N,N' -diethyl-m-toluamide (DEET).

The dose constant, k , was used to calculate the dose required to produce 50% and 90% nitroimidazole degradation ($D_{0.5}$ and $D_{0.9}$ values) by means of Eqs. (2) and (3). $D_{0.5}$ and $D_{0.9}$ values (Table 2) were highly similar for all nitroimidazoles studied, which confirms the low influence of the chemical structure of nitroimidazoles on their degradation by gamma radiation.

The efficiency of gamma radiation in the degradation of nitroimidazoles was compared between percentage removal (%) and G -values using Eq. (1). The results obtained are shown in Fig. 2. The G -values for the radiolytic decomposition of nitroimidazole were 2.08 and 1.27 for absorbed doses of 107 Gy and 695 Gy, respectively. Interestingly, the G -value decreased with increasing accumulated radiation dose but the percentage removed increased. According to these results, the efficiency of the gamma irradiation process decreases with longer gamma exposure time. This trend can be explained by (i) the competition for solute molecules (nitroimidazole) between the reactive radicals produced by water radiolysis, (ii) the competition for reactive radicals between parent compound (nitroimidazole) and reaction by-products (Basfar et al., 2005) and (iii) radical-radical recombination reactions, including HO^\cdot , e_{aq}^- and H^\cdot , as shown by Eqs. (15–20) (Lin et al., 1995). Because the radical species increase at higher radiation dose rates, the absolute rates for radical-radical recombination reactions also increase, reducing the effective radical concentrations (e.g. HO^\cdot radical) for reaction with nitroimidazole.

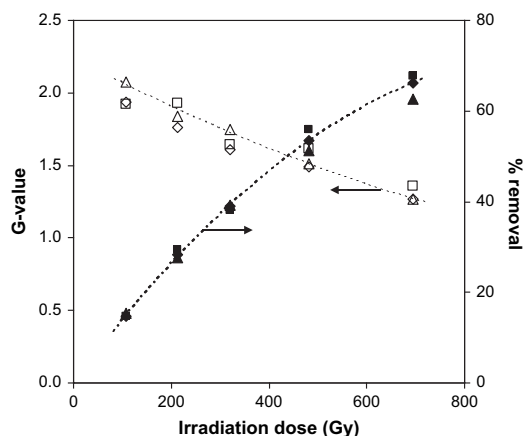
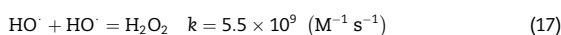
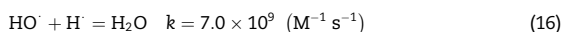
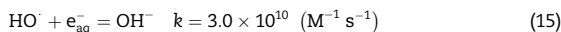
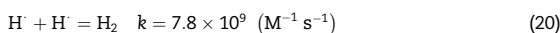
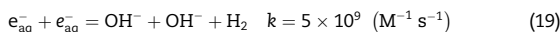
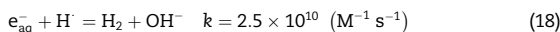


Fig. 2 – G -values (white symbols) and % removal (black symbols) of MNZ (\diamond), DMZ (\square) and TNZ (\triangle) using gamma irradiation. pH = 6; 298 K; [nitroimidazole] $_0$ = 140 μM .

Table 2 – Radiolytic data of nitroimidazole degradation by gamma radiation. [nitroimidazole] $_0$ = 140 μM . pH = 6; 298 K.

Nitroimidazole	G -value (695 Gy)	k (Gy^{-1})	$D_{0.5}$ (Gy)	$D_{0.9}$ (Gy)
MNZ	1.27	0.0016	433.2	1439.1
DMZ	1.36	0.0017	407.7	1354.5
TNZ	1.27	0.0014	495.1	1644.7



3.2. Influence of operational parameters on the MNZ gamma irradiation process

Metronidazole was selected for this part of the study because it is the most widely used compound in this antibiotic family.

3.2.1. Effect of MNZ concentration

Fig. 3 and Table 3 (experiments 1–3) show the results of the radiolytic decomposition of MNZ at different initial aqueous concentrations. The radiation doses needed for MNZ degradation were not proportional to the substrate concentration. Thus, 50% decomposition of 65 μM , 150 μM and 300 μM was achieved with 481 Gy, 625 Gy and 955 Gy, respectively. All experimental data fitted the pseudo first-order reaction model (Eqs. (13) and (14)) and showed statistically reliable results (R^2 values higher than 0.993). It is noteworthy that decomposition rates were faster at lower concentrations. Fig. 3 shows that the dose constants increased with lower initial MNZ concentrations, which is consistent with published findings for the radiolytic decomposition of individual PCB congeners (Mincher et al., 2002) and TNT (Lee and Lee, 2005). As shown in Fig. 3, the concentration was initially strongly dependent on the dose constant. G-values were calculated for different initial MNZ concentrations at a radiation dose of 695 Gy (Table 3). The G-values increased with higher initial MNZ concentrations (Fig. 3), as previously observed with chloroform and MTBE by Basfar et al. (2005). This is because the reactive radicals produced by water radiolysis (reactions (4)–(12)) at higher aqueous MNZ concentrations had a greater opportunity to react with MNZ molecules, leading to higher removal efficiency, as shown by the G-value obtained.

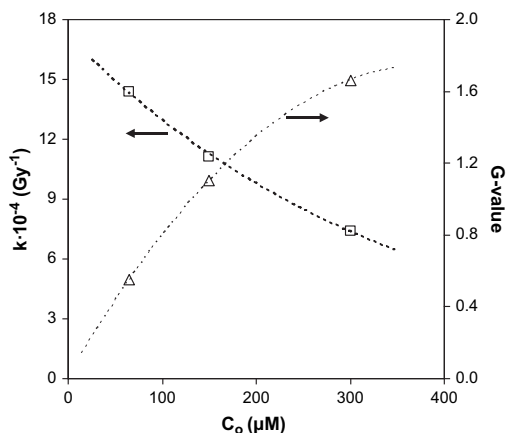


Fig. 3 – MNZ gamma irradiation at different initial concentrations. Relationship among k value (\square), G-value (Δ) and initial concentration of MNZ.

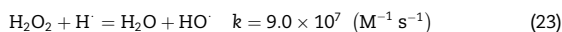
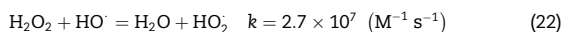
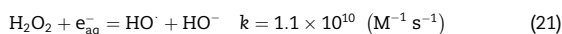
3.2.2. Effect of solution pH

The degradation of MNZ was studied under similar experimental conditions as in the previous section but in acidic and alkaline media. Results are shown in Table 3 (experiments 4–6). The degradation efficiency was enhanced in acidic conditions, obtaining a 1.3-fold higher decomposition yield in acid versus neutral media, whereas the yield was 1.5-fold lower in alkaline (pH 11) versus neutral media. With a radiation dose of 695 Gy, a reduction of 86.6% was achieved at pH 2.7, 66.2% at pH 5.8 and 44.3% at pH 11.3. A change in H^+ and OH^- concentrations in solution modifies the radical composition generated during gamma irradiation (Eqs. (4)–(15)), explaining these findings. Thus, under acidic conditions and in accordance with Eq. (11), the relative concentration of H^+ was higher. The increased removal percentage of MNZ further demonstrates the importance of H^+ in its degradation during gamma radiation. In alkaline solution, however, H^+ readily reacts with OH^- to generate e_{aq}^- (Eq. (12)), thereby increasing the concentration of e_{aq}^- , enhancing the probability of recombination between HO^{\cdot} and e_{aq}^- (Eq. (15)) and reducing the effective radical concentrations (e.g. HO^{\cdot} radical) and the removal percentage of MNZ at high pH levels.

3.2.3. Effect of the presence of H_2O_2 , t-BuOH or thiourea on the MNZ degradation rate

When dilute MNZ aqueous solutions are irradiated, the energy of the ionizing radiation is principally absorbed by water, resulting in the formation of several primary reactive species, HO^{\cdot} , e_{aq}^- , H^+ , and molecular products, H_2 and H_2O_2 . This was illustrated in reactions (4)–(12). As mentioned above, the values in brackets are the radiation-chemical yields of these species, i.e. G-values, at pH 7. These G-values are affected by several factors, including the nature of solvents, additives, atmosphere, etc. The reactive species generated from the primary and secondary reactions of water radiolysis react with MNZ, leading to its degradation. According to the principles of competitive reaction kinetics, the predominant reaction depends on the values of the rate constants and the concentrations of competitive components. The influences of irradiation parameters and additives on MNZ degradation efficiency are derived from these competitive behaviours. The effect of added H_2O_2 (HO^{\cdot} radical promoter), t-BuOH (HO^{\cdot} radical scavenger) and thiourea (e_{aq}^- , HO^{\cdot} , and H^+ radical scavenger) on the degradation of MNZ is reported in this section (Basfar et al., 2005).

Results obtained when H_2O_2 was added are shown in Table 3, experiments 7–14. An appropriate amount (1–2 mM) of H_2O_2 accelerated the degradation of MNZ, supplying HO^{\cdot} in the medium (reaction (21)). However, when the H_2O_2 dose exceeded this optimal concentration, it could compete with MNZ for both HO^{\cdot} and H^+ (reactions (22) and (23)) and therefore reduce the MNZ degradation efficiency.



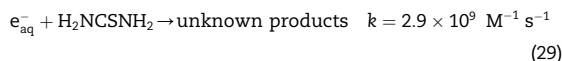
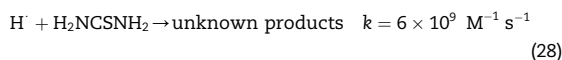
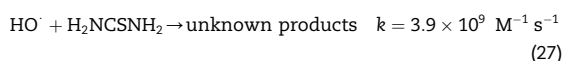
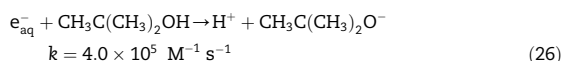
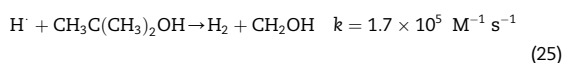
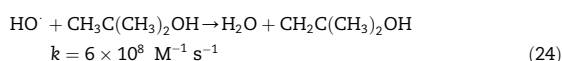
Results obtained with the addition of increasing concentrations of t-BuOH and thiourea are shown in Table 3,

Table 3 – Data from the MNZ gamma irradiation experiments: influence of MNZ concentration, pH, and addition of promoters and radical scavengers.

Exp.	[MNZ] ₀ (μM)	pH	[H ₂ O ₂] (mM)	[t-BuOH] (M)	[Thiourea] (M)	G-value	k (Gy ⁻¹)	D _{0.5} (Gy)	D _{0.9} (Gy)
1	65	6.5	0	0	0	0.550	0.00144	481.4	1599.0
2	150	6.5	0	0	0	1.102	0.00111	624.5	2074.4
3	300	6.5	0	0	0	1.664	0.00074	954.8	3171.8
4	140	11.3	0	0	0	0.848	0.00084	824.2	2737.9
5	140	5.8	0	0	0	1.266	0.00160	433.2	1439.1
6	140	2.7	0	0	0	1.672	0.00290	239.4	795.3
7	140	2.7	0.01	0	0	1.622	0.00294	235.7	782.9
8	140	2.7	0.1	0	0	1.703	0.00329	210.5	699.4
9	140	2.7	1	0	0	1.755	0.00389	178.1	591.8
10	140	2.7	2	0	0	1.759	0.00399	173.6	576.8
11	140	2.7	3	0	0	1.714	0.00359	192.8	640.6
12	140	2.7	5	0	0	1.964	0.00279	248.2	824.4
13	140	2.7	10	0	0	2.051	0.00281	246.7	819.6
14	140	2.7	20	0	0	1.828	0.00245	283.2	940.7
15	150	5.8	0	1	0	0.625	0.00056	1232.3	4093.8
15	150	5.8	0	0.1	0	0.082	0.00006	11 216.7	37 260.9
17	150	5.8	0	0.01	0	0.228	0.00018	3748.8	12 453.2
18	150	5.8	0	0.001	0	0.890	0.00088	786.2	2611.8
19	150	5.8	0	0.0001	0	1.231	0.00142	486.5	1616.0
20	150	5.8	0	0	1	0.005	0.00000	–	–
21	150	5.8	0	0	0.1	0.007	0.00000	–	–
22	150	5.8	0	0	0.01	0.040	0.00002	28 211.1	93 715.1
23	150	5.8	0	0	0.001	0.069	0.00004	15 794.6	52 468.5
24	150	5.8	0	0	0.0001	0.739	0.00056	1232.0	4092.6

experiments 15–24. Both t-BuOH and thiourea react with HO[•], e_{aq}⁻ and H[•] radicals. t-BuOH reacts more rapidly with HO[•] radicals than with e_{aq}⁻ and H[•], whereas thiourea is a very strong scavenger of all three radicals (Basfar et al., 2005). The two scavengers showed different radical reaction patterns (reactions (24)–(29)), which explain the differences found between t-BuOH and thiourea in the radiolytic decomposition of MNZ (Table 3 (experiments 15–24)).

The results obtained when t-BuOH was added showed that HO[•] radicals play an important role in MNZ degradation, since an increase in t-BuOH concentration produced a decrease in MNZ removal rate. The experimental results obtained using thiourea as radical scavenger indicated that primary active species, such as e_{aq}⁻, and H[•], participate in the decomposition reaction of MNZ. Thus, the addition of thiourea, a stronger e_{aq}⁻ and H[•] radical scavenger, to an initial MNZ concentration of 150 μM showed almost no radiolytic decomposition of this antibiotic, suggesting that e_{aq}⁻ and H[•] radicals are more closely associated with the radiolytic decomposition of MNZ than are other radicals, such as HO[•].

**Table 4 – Chemical composition and radical scavenger capacity of ultrapure, natural and secondary treated wastewater.**

Water	pH	[HCO ₃ ⁻] (meq/L)	TOC (mg/L)	r _{HO} (s ⁻¹)	r _H (s ⁻¹)	r _e (s ⁻¹)	r _{total} (s ⁻¹)
Ultrapure ^a	5.8	0.0	0.0	1.11 × 10 ⁴	1.24 × 10 ⁴	3.65 × 10 ⁴	5.99 × 10 ⁴
Surface ^b	8.3	6.4	11.9	4.60 × 10 ⁸	8.99 × 10 ⁸	2.30 × 10 ⁷	1.38 × 10 ⁹
Subterranean ^c	7.5	8.8	10.3	2.60 × 10 ⁸	1.30 × 10 ⁷	1.30 × 10 ⁷	2.86 × 10 ⁸
Wastewater ^d	7.8	7.2	17.0	4.40 × 10 ⁹	2.20 × 10 ⁸	2.20 × 10 ⁸	4.84 × 10 ⁹

a Ultrapure water obtained from Milli-Q water deuration equipment.

b Surface water obtained from Guadalfeo river (Granada) and supplied by Aguas y Servicios de Motril company (Granada).

c Subterranean water supplied by Aguas y Servicios de Motril company (Granada).

d Secondary treated wastewater supplied by Aguas y Servicios de Motril company (Granada).

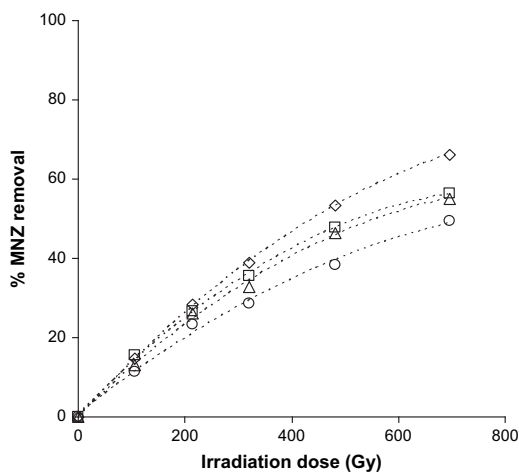


Fig. 4 - Effect of water matrix on MNZ degradation by gamma radiolysis. $[\text{MNZ}]_0 = 140 \mu\text{M}$, $T = 298 \text{ K}$. (\diamond), pure water; (\square), surface; (Δ), subterranean; (\circ), wastewater.

3.3. Removal of MNZ by gamma irradiation from natural waters. Influence of their chemical composition

MNZ irradiation was carried out in four types of waters with different chemical compositions (ultrapure, surface, subterranean water and wastewater). MNZ was selected for this study because it is the most frequently detected nitroimidazole in waters. Chemical characterization of these waters is shown in Table 4. The wastewater is characterized by a high concentration of total organic carbon (TOC), while the surface water has the highest pH value.

Fig. 4 and Table 5 show the results obtained during MNZ irradiation in ultrapure, surface, subterranean water and wastewater. The MNZ degradation rate was slightly lower in subterranean and surface waters than in ultrapure water and was markedly lower in wastewater. The low MNZ degradation in wastewater can largely be attributed to the high concentration of dissolved organic matter, which competes with MNZ for the radicals generated in the solution. HO^\bullet , H^\bullet and e_{aq}^- scavenging rates were calculated for each type of water according to Eqs. (30-32). Table 4 shows the results of applying these equations to our systems. It is noteworthy that i) the scavenging rate of HO^\bullet and e_{aq}^- radicals was always highest in wastewater, while of the r_{H^\bullet} value was highest in the surface water and (ii) the total scavenging rate value was higher in

Table 5 - Effect of water matrix on MNZ degradation by gamma radiolysis. $[\text{MNZ}]_0 = 140 \mu\text{M}$, $T = 298 \text{ K}$.

Water	k (Gy^{-1})	$D_{0.5}$ (Gy)	$D_{0.9}$ (Gy)
Ultrapure	0.0016	433.2	1439.1
Surface	0.0011	630.1	2093.3
Subterranean	0.0011	630.1	2093.3
Wastewater	0.0009	770.2	2558.4

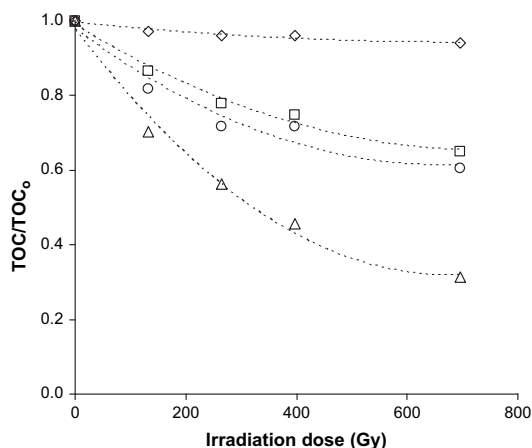


Fig. 5 - Relative concentration of total organic carbon during MNZ gamma irradiation on different organic water matrix. $T = 298 \text{ K}$; $[\text{MNZ}]_0 = 140 \mu\text{M}$. (\diamond), pure water; (\square), surface; (Δ), subterranean; and (\circ), wastewater.

wastewater and similar between surface and subterranean waters. These data may explain the results presented in Fig. 4 and Table 5. Similar results were found by Westerhoff et al. (2007) studying the hydroxyl radical rate constants of fulvic acid and other disolver organic matter isolates.

$$r_{\text{HO}^\bullet} = k_{\text{H}^\bullet} [\text{H}^\bullet] + k_{\text{TOC}} [\text{TOC}] + k_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] \quad (30)$$

where $k_{\text{H}^\bullet} = 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{TOC}} = 2 \times 10^8 \text{ Mc}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{HCO}_3^-} = 8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $[\text{H}^\bullet]$, $[\text{TOC}]$ and $[\text{HCO}_3^-]$ are the initial concentrations of these species in the system (Hoigné and Bader, 1983a,b; Basfar et al., 2005). Mc is the molarity of NOM present, based upon moles of carbon present assuming 12 g C per mole C.

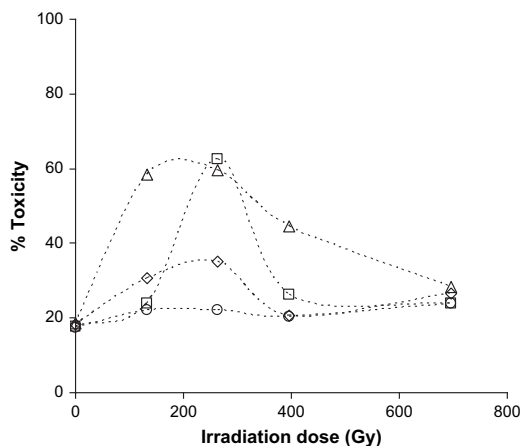


Fig. 6 - Toxicity during MNZ gamma irradiation on different water matrix. $T = 298 \text{ K}$; $[\text{MNZ}]_0 = 140 \mu\text{M}$. (\diamond), pure water; (\square), surface; (Δ), subterranean; and (\circ), secondary treated wastewater.

$$r_H = k_{H^+} [H^+] + k_{TOC} [TOC] + k_{HCO_3^-} [HCO_3^-] \quad (31)$$

where $k_{H^+} = 7.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{TOC} = 1 \times 10^7 \text{ Mc}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{HCO_3^-} = 4.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $[H^+]$, $[TOC]$ and $[HCO_3^-]$ are the initial concentrations of these species in the system (Basfar et al., 2005). Mc is the molarity of NOM present, based upon moles of carbon present assuming 12 g C per mole C.

$$r_{e_{aq}} = k_{H^+} [H^+] + k_{TOC} [TOC] + k_{HCO_3^-} [HCO_3^-] \quad (32)$$

where $k_{H^+} = 2.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{TOC} = 1 \times 10^7 \text{ Mc}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{HCO_3^-} = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $[H^+]$, $[TOC]$ and $[HCO_3^-]$ are the initial concentrations of these species in the system (Basfar et al., 2005). Mc is the molarity of NOM present, based upon moles of carbon present assuming 12 g C per mole C.

The presence of organic matter in waters is a serious problem because it represents a carbon source for the numerous pathogen microorganisms present in the medium, causing their rapid growth and, therefore, the need to add high doses of residual chlorine. Hence, the effectiveness of a treatment system is not only determined by its power to degrade contaminants but also by its capacity to generate degradation by-products less toxic than the parent compound and to remove degradation compounds from the medium. Figs. 5 and 6 depict the concentration of total organic carbon present in the medium and the toxicity of MNZ degradation by-products, respectively, as a function of the irradiation dose for each type of water studied. Results show that:

- (i) MNZ gamma degradation by-products cannot be significantly mineralised, but dissolved organic matter present in natural waters, especially wastewater, can be removed by gamma radiolysis. Thus, gamma irradiation can reduce the TOC concentration in wastewater by around 70% after 700 Gy of treatment, thereby enhancing the efficacy of the system. This effect can be mainly attributed to the high reactivity of dissolved organic matter with HO[•] radicals, as discussed above.
- (ii) Depending on the irradiation dose, the MNZ degradation by-products can be more toxic than the original MNZ. Thus, the toxicity of the system slightly increased with longer treatment time up to an irradiation dose of 200–300 Gy but decreased at higher doses. Hence, if the toxicity of the system were the sole criterion, gamma irradiation treatment would not be the optimal method to oxidise MNZ in natural and wastewaters.

4. Conclusions

The results obtained showed that nitroimidazole concentrations decreased with increasing absorbed dose. No difference in irradiation kinetic constant was detected among the studied nitroimidazoles (0.0014–0.0017 Gy⁻¹). G-values of radiolytic decomposition for these nitroimidazoles were 2.08 and 1.27 for absorbed doses of 107 Gy and 695 Gy, respectively. Results obtained showed that irradiation efficacy decreased with longer irradiation time.

MNZ degradation was also studied under different experimental conditions (pH, radical promoters [H₂O₂] and radical

scavengers [t-BuOH, thiourea]) to determine the mechanism involved in nitroimidazole gamma irradiation. It was observed that the decomposition yield was higher under acidic conditions than in neutral and alkaline media. Results obtained showed that, at appropriate concentrations, H₂O₂ accelerates MNZ degradation by generating additional HO[•]; however, when the dosage of H₂O₂ exceeds the optimal concentration, the efficacy of MNZ degradation is reduced. The presence of t-BuOH (HO[•] radical scavenger) and thiourea (HO[•], H[•] and e_{aq}⁻ scavenger) decreases the MNZ irradiation rate, which indicates that degradation of this pollutant can take place via two pathways: oxidation by HO[•] radicals and reduction by H[•] and e_{aq}⁻.

The influence of the chemical composition of the water on MNZ irradiation was also studied. The MNZ removal rate was slightly lower in subterranean and surface waters than in ultrapure water and was markedly lower in wastewater. This variation in the removal rate is largely due to the different HO[•] scavenging rate constants of each type of water. Regardless of the water chemical composition, MNZ gamma irradiation can achieve i) a decrease in the concentration of dissolved organic carbon, and ii) a reduction in the toxicity of the system with higher gamma absorbed dose.

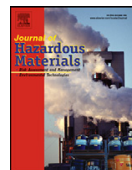
Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by MEC-DGI and FEDER (Project: CTQ2007-67792-C02-01/PPQ) and by the Junta de Andalucía (Project: RNM3823). The authors would also like to thank Diego Burgos Trujillo for his assistance with the experimental work.

REFERENCES

- Alexy, R., Kumpel, T., Kümmerer, K., 2004. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test. *Chemosphere* 57, 505–512.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., et al., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *J. Hazard. Mater.* 122, 243–250.
- Balcioğlu, I.A., Ötoker, M., 2003. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere* 50, 85–95.
- Basfar, A.A., Khan, H.M., Al-Shahrani, A.A., et al., 2005. Radiation induced decomposition of methyl tert-butyl ether in water in presence of chloroform: kinetic modelling. *Water Res.* 39, 2085–2095.
- Cooper, W.J., Cadavid, E., Nickelsen, M.G., et al., 1993. Removing THMs from drinking water using high-energy electron-beam irradiation. *J. Am. Water Works Assoc.* 85, 106–112.
- Dantas, R.F., Contreras, C., Sans, C., Esplugas, S., 2008. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mater.* 150, 790–794.
- Drzewicz, P., Trojanowicz, M., Zona, R., et al., 2004. Decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation, ionizing radiation as well as ozonation combined with ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.* 69, 281–287.
- Giger, W., Alder, A.C., Golet, E.M., et al., 2003. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters. Sewage sludges, and surface waters. *Chimia* 57, 485–491.

- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., et al., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225, 109-118.
- Hoigné, J., Bader, H., 1983a. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds. *Water Res.* 17, 185-194.
- Hoigné, J., Bader, H., 1983b. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds. *Water Res.* 17, 173-183.
- Hsieh, L.L., Lin, Y.L., Wu, C.H., 2004. Degradation of MTBE in dilute aqueous solution by gamma radiolysis. *Water Res.* 38, 3627-3633.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceutical from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35, 402-417.
- Kümmerer, K., 2001. 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.
- Kümmerer, K., 2003. Significance of antibiotics in the environment. *J. Antimicrob. Chemoth.* 52, 5-7.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V., 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere* 40, 701-710.
- Lau, A.H., Lam, N.P., Piscitelli, S.C., et al., 1992. Clinical pharmacokinetics of metronidazole and other nitroimidazole anti-infectives. *Clin. Pharmacokinet.* 23, 328-364.
- Lee, B., Lee, M., 2005. Decomposition of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by gamma irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9278-9285.
- Lin, K., Cooper, W.J., Nickelsen, M.G., et al., 1995. Decomposition of aqueous solutions of phenol using high energy electron beam irradiation - a large scale study. *Appl. Radiat. Isot.* 46, 1307-1316.
- Mincher, B.J., Brey, R.R., Rodriguez, R.G., et al., 2002. Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil. *Radiat. Phys. Chem.* 65, 461-465.
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., et al., 2008. Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system. *Water Res.* 42, 4163-4171.
- Song, W., Cooper, W.J., Peake, B.M., et al., 2009. Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of N,N'-diethyl-m-toluamide (DEET): kinetic studies and degradation Pathway. *Water Res.* 43, 635-642.
- Spinks, J.W.T., Woods, R.J., 1990. *An Introduction to Radiation Chemistry*, third ed. Wiley-Interscience, New York.
- Tally, F.P., Goldin, B., Sullivan, N.E., 1981. Nitroimidazoles: in vitro activity and efficacy in anaerobic infections. *Scand. J. Infect. Dis.* 13, 46-53.
- Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A., d'Ischia, M., 2004. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54, 497-505.
- Water Quality. ISO 11348-1, 2 y 3, 1998. International Standardization Organization, Geneva.
- Westerhoff, P., Mezyk, S.P., Cooper, W.J., Minakata, D., 2007. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. *Environ. Sci. Technol.* 41 (13), 4640-4646.
- Wojnárovits, L., Takács, E., 2008. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: an overview. *Radiat. Phys. Chem.* 77, 225-244.
- Woods, R.J., Pikaev, A.K., 1994. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*. Wiley, New York.



Short communication

Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime

J. Rivera-Utrilla*, M. Sánchez-Polo, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 May 2009

Received in revised form 5 August 2009

Accepted 11 September 2009

Available online 19 September 2009

Keywords:

Tinidazole

Activated carbon

Ozone

Dynamic conditions

ABSTRACT

The main objective of the present study was to analyze the efficacy of technologies based on ozone and activated carbon in dynamic regime to remove organic micropollutants from waters, using the antibiotic tinidazole (TNZ) as a model compound. Results obtained in static regime show that the presence of activated carbon (GAC) during tinidazole ozonation: (i) increases its removal rate, (ii) reduces oxidation by-product toxicity, and (iii) reduces the concentration of dissolved organic matter. Study of the ozone/activated carbon system in dynamic regime showed that ozonation of tinidazole before the adsorption process considerably improves column performance, increasing the volume of water treated. It was observed that the efficacy of the treatment considerably increased with a shorter contact time between TNZ and O₃ streams before entering the column allowing a much higher volume of TNZ solution to be treated compared with the use of activated carbon alone, and reducing by 75% the amount of activated carbon required per unit of treated water volume. TNZ removal by the O₃/GAC system is lower in natural waters and especially in wastewaters, than in ultrapure water. The toxicity results obtained during TNZ treatment with O₃/GAC system showed that toxicity was directly proportional to the concentration of TNZ in the effluent, verifying that oxidation of the organic matter in the natural waters did not increase the toxicity of the system.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High pharmaceutical consumption has led to the detection of high concentrations of antibiotics in water intended for human consumption, deteriorating their quality. The majority of these contaminants have low biodegradability [1,2] and high toxicity [2], showing mutagenic and carcinogenic characteristics [3]. Many antibiotics are not completely removed by traditional wastewater treatment processes, and finally released into surface water. Prolonged exposure to low concentrations of antibiotics leads to the induction of resistance in bacterial strains. This resistance can be transferred to humans via environmental exposure, but debate relating to this subject continues. Previous studies have demonstrated that the use of conventional biological process [4] is inadequate to effectively remove this type of organic compound, largely due to their complex molecular structure. As a result, the use of ozone [5] and advanced oxidation processes (O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂) has been recommended for their effective removal from waters [6,7].

Among the antibiotics, nitroimidazoles are detected in waters, at concentrations of 0.1–90.2 µg/L. These compounds are widely

used to treat infections caused by anaerobic and protozoan bacteria, e.g. *Trichomonas vaginalis* and *Giardia lamblia*. Besides their use as antibiotics in human beings, nitroimidazoles are also added to poultry and fish feed, leading to their accumulation in the animals, in the water of fish-farms, and, especially, in effluents from meat industries. Tinidazole (TNZ) was chosen as model contaminant because it has (i) a low reactivity to ozone ($k_{O_3} = 330 \pm 12 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), (ii) a high affinity for HO• radicals, with a radical rate constant (k_{HO}) value of $(4.5 \pm 0.1) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and (iii) a low adsorption rate on activated carbon [9]. Moreover, there are few data on the capacity of different treatment systems to remove nitroimidazoles, which were only recently detected in waters. Because of their complex chemical structure, it is suspected that some of these systems may not be very effective in their removal. It is therefore necessary to seek new technologically viable and economically feasible alternatives to effectively remove these contaminants from waters.

It was recently observed that the combination of the high oxidizing capacity of ozone and the high adsorbing capacity of activated carbon in a single process is a highly attractive alternative to advanced oxidation systems [8–18]. It has also been demonstrated that activated carbon acts as initiator/promoter of the transformation of ozone into HO• radicals, thereby increasing the treatment efficacy of this system. Studies have demonstrated that basal plane electrons, basic functional groups on the activated carbon surface (chromene, pyrone and pyrrole) and metallic centres in its mineral

* Corresponding author. Tel.: +34 958248523; fax: +34 958248526.
E-mail address: jrivera@ugr.es (J. Rivera-Utrilla).

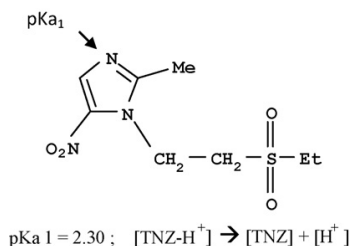


Fig. 1. Chemical structure and acidity constant of TNZ.

matter act as active centres in the transformation of ozone into HO• radicals [8,17,18]. Ever since the discovery of the catalytic activity of activated carbon in the transformation of ozone into HO• radicals [11], numerous studies have been designed to improve the treatment efficacy of this system (O₃/activated carbon) and accelerate its full-scale implementation [8–18]. However, the possibility of applying this process in a continuous regime has not yet been investigated.

The main objective of the present study was to analyze the efficacy of technologies based on the use of ozone and activated carbon (O₃/GAC) in dynamic regime to remove antibiotics (nitroimidazoles) from waters, using the nitroimidazole tinidazole (TNZ) as model contaminant. The results obtained by using dynamic regime will be compared with those obtained in static regime.

2. Experimental

2.1. Reagents

All chemical reagents used were supplied by Sigma–Aldrich. The ultrapure water was obtained from Milli-Q® equipment (Millipore). The chemical structure and characteristics of TNZ are depicted in Fig. 1 and Table 1, respectively.

The activated carbon used in this study was supplied by Merck (M) and had a particle size ranging from 0.45 to 1 mm in diameter; results of its chemical and textural characterization are shown in Table 2. Detailed descriptions of the techniques and methods used for this characterization were previously reported [17,18]. The pH_{pzc} was determined using the mass titration method. NaNO₃ (0.01 M) solutions of pH 3, 6, and 11 were prepared using HNO₃ (0.1 M) and NaOH (0.1 M). 100 mL solution of different initial pH and increasing amounts of carbon sample (0.1%, 0.5%, 1.1%, 5%, 10%, 15%, 20%) were added to 250 mL Erlenmeyer

flasks. The equilibrium pH was measured after 24 h of shaking at 25.0 ± 0.1 °C.

2.2. Ozonation experimental setup

2.2.1. Batch ozonation experiments

The experimental system for ozonation of TNZ in static regime basically consisted of an ozone generator, a 2-L reactor with agitation and a UV-Vis Genesys 5 spectrophotometer. Ozone was generated from oxygen by means of an OZOKAV ozone generator with maximum capacity of 76 mg/min.

In each experiment, the reactor was filled with 2 L of buffer solution of phosphate 50 mM at the appropriate pH (pH 7). After adjusting partial ozone pressure and temperature (25 °C), an ozone stream was passed for 35 min until saturation of the aqueous solution. Then, 15–30 mL of a concentrated solution of TNZ was injected to obtain the desired initial concentration in the reactor and, in the case of the system based on the simultaneous use of ozone and activated carbon, 0.25–0.5 g L⁻¹ of granulated activated carbon (GAC) was added at the same time. Several samples were drawn from the reactor at regular time intervals to determine (i) TNZ concentration, (ii) total dissolved organic carbon, (iii) toxicity of oxidation products and (iv) concentration of dissolved ozone. The ozonation reaction was stopped by adding sodium nitrite (1 g/L) or, in the toxicity tests, by bubbling a stream of N₂ for 5 min.

2.2.2. Dynamic ozonation experiments

The equipment used to study the O₃/GAC process in dynamic regime is described in Fig. 2. In this system an aqueous stream of TNZ and a saturated solution of O₃ were passed through a 7-cm height column of granulated activated carbon (2 g GAC), as depicted in Fig. 2. Samples of the effluent were taken to determine concentrations of nitroimidazole and residual dissolved ozone.

2.3. Analytical methods

The dissolved ozone concentration was colorimetrically determined by the karman–Indigo method [19].

Chromatographic follow-up of TNZ concentrations was performed using WATERS mod. ALLIANCE 2690 HPLC equipment with WATERS mod. M-996 photodiode detector and automatic injector with capacity for 120 vials. The chromatographic column was Nova-Pak® C₁₈ Cartridge, with particle size of 4 μm and I.D. of 3.9 mm × 150 mm. The mobile phase used was a buffer solution of pH 4.3 with 96% 5.0 mM ammonium acetate and 4% acetonitrile in isocratic mode and a flow of 1 mL/min. The quantification limit was 0.025 μM with a 250-μL injection loop.

Table 1
Characteristics of TNZ.

Nitroimidazole	Molecular weight (g/mol)	Surface area (A ²)	Volume (A ³)	Solubility, S (mol/L)	log D ^a (pH 2)	pK _{a1}
TNZ	247.27	276	258	0.008	−0.74	2.30

^a log D = distribution coefficient. Ratio of the sum of the concentrations of all forms of the compound (ionized plus un-ionized) in each of the two phases (octanol/water).

Table 2
Textural and chemical characterization of activated carbon.

Activated carbon	S _{N2} ^a (m ² /g)	V ₂ ^b (cm ³ /g)	V ₃ ^c (cm ³ /g)	V _{H2O} ^d (cm ³ /g)	pH _{pzc} ^e	Acid groups ^f (μequiv./g)	Basic groups ^g (μequiv./g)	Oxygen ^h (wt%)
M	1301	0.101	0.284	0.729	7.7	114	582	7.4

^a Surface area determined from N₂ adsorption isotherm at 77 K.

^b Volume of pores with diameter 50–6.6 nm, determined by mercury porosimetry.

^c Volume of pores with diameter >50 nm, determined by mercury porosimetry.

^d Volume of pores accessible to water determined by pycnometric densities.

^e pH of point of zero charge.

^f Concentration of acid groups determined by assessment with 0.1N NaOH.

^g Concentration of basic groups determined by assessment with 0.1N HCl.

^h Oxygen percentage determined by elemental analysis.

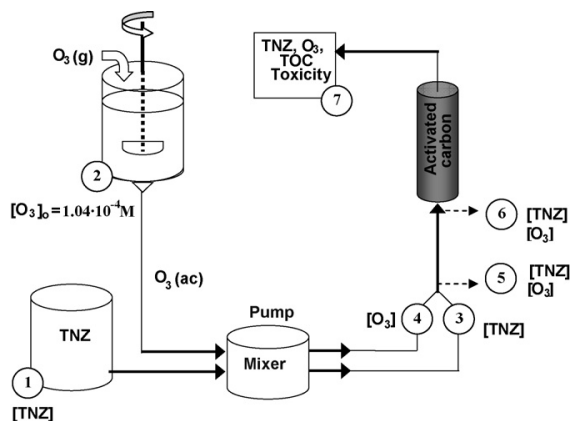


Fig. 2. Outline of the experimental setup for O_3 /GAC in dynamic regime: (1) initial solution of water polluted with TNZ ($[TNZ]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ M); (2) solution of ultra-pure water saturated with ozone ($[O_3]_0 = 1.04 \times 10^{-4}$ M); (3) stream of TNZ solution (flow = 2.5 mL/min); (4) stream of aqueous ozone solution (flow = 2.5 mL/min); (5) mixture of ozone and TNZ streams; (6) entry of ozone and TNZ mix into activated carbon column (flow 5 mL/min); (7) assessment of concentrations of total organic carbon, ozone, TNZ and toxicity.

Total organic carbon was measured using Shimadzu V-CSH equipment with ASI-V autosampler. The quantification limit was $10 \mu\text{g/L}$ with a $500\text{-}\mu\text{L}$ injection loop.

Toxicity was measured by means of a LUMISTOX 300, based on the normalized biotest (DIN/EN/ISO 11348-2) for inhibition of *Vibrio fischeri* bacteria (NRRL B-11177). Toxicity is expressed as inhibition percentage at 15 min after exposure.

3. Results and discussion

3.1. TNZ oxidation by O_3 /GAC process under static conditions

Fig. 3 shows the results of TNZ ozonation in the presence and absence of activated carbon M in static regime. Reaction kinet-

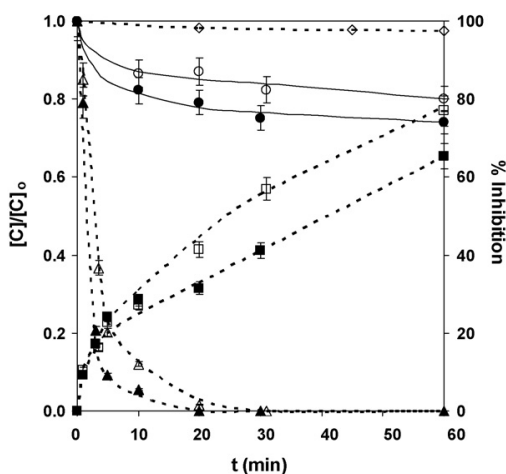


Fig. 3. Development of the toxicity (\square), relative concentrations of TNZ (Δ) and total organic carbon (TOC) (\circ) during ozonation in the presence (black symbols) and absence (white symbols) of activated carbon M; (\diamond) relative concentrations of TNZ removed by adsorption on M. pH = 7; $[TNZ]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[GAC] = 250 \text{ mg/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $[TOC]_0 = 10 \text{ mg/L}$.

ics studies demonstrated that TNZ has a low reactivity to ozone ($k_{O_3} = 330 \pm 12 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) but a high affinity for HO^\bullet radicals, with a radical rate constant (k_{HO^\bullet}) value of $(4.5 \pm 0.1) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The experimental and mathematical procedure used to determine these constants were described in detail elsewhere [9]. Fig. 3 shows that the presence of activated carbon considerably increases the TNZ removal rate. Because virtually no TNZ is adsorbed on the carbon during the ozonation period, the increased contaminant removal rate observed in the presence of activated carbon must be due to the generation of HO^\bullet radicals in the system [8,10]. The mechanism and reactions involved in the transformation process of ozone into HO^\bullet radicals by activated carbon have been reported in previous publications [8,10,17,18].

The contribution of HO^\bullet radicals generated in the O_3 -GAC interaction to the overall TNZ removal was estimated determining the value of k_{hetero} [20]. The total TNZ degradation rate of ozonation in the presence of activated carbon can be defined as the sum of the adsorption rate ($-r_{\text{adsorp}}$), calculated in the absence of ozone, the homogeneous reaction rate ($-r_{\text{homo}}$), calculated in the absence of activated carbon, and the heterogeneous rate ($-r_{\text{hetero}}$), corresponding to the generation of HO^\bullet radicals due exclusively to the presence of activated carbon in the system. Then, the total TNZ degradation rate can be mathematically expressed as:

$$(-r_{\text{total}}) = (-r_{\text{adsorp}}) + (-r_{\text{homo}}) + (-r_{\text{hetero}}) \quad (1)$$

Furthermore, the heterogeneous reaction rate can be mathematically represented:

$$(-r_{\text{hetero}}) = \left(-\frac{dC_M}{dt} \right)_{\text{hetero}} = k_{\text{hetero}} C_M C_{O_3} \quad (2)$$

where k_{hetero} represents the heterogeneous reaction constant when GAC catalyzes the reaction and C_{O_3} and C_M represent the ozone and TNZ concentrations, respectively, during the TNZ ozonation process. The values of $(-r_{\text{hetero}})$ and k_{hetero} can easily be obtained from Fig. 3 and Eqs. (1) and (2) [20]. Thus, the value obtained for k_{hetero} was $124 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; this is very similar to k_{hetero} values reported in previous articles for other organic pollutants [17,18].

Two highly important aspects of the efficacy of treatments of organic compound-polluted water are (i) the transformation of dissolved organic carbon into CO_2 (contaminant mineralization) and (ii) the toxicity of oxidation by-products. Fig. 3 also depicts the results obtained from evaluating the toxicity and the relative concentration of total dissolved carbon (TOC) as a function of TNZ ozonation time in the presence and absence of activated carbon. For TNZ, the ozonation compounds were more toxic than the original nitroimidazole, and the toxicity of the system increased with longer treatment time. Hence, if the toxicity of the system were the sole criterion, ozone treatment could not be recommended. In a previous paper [9] several experiments were performed to determine metronidazole (MNZ) oxidation by-products generated and to evaluate their toxicity. It was confirmed by the generation of nitrates, isocyanic acid derivatives and 3-acetyl-2-oxazolidinone. 3-Acetyl-2-oxazolidinone and NO_3^- ions showed no toxicity at the concentrations detected during nitroimidazole ozonation. Therefore, isocyanic acid derivatives may be mainly responsible for the toxicity of the system with longer treatment time. The lethal concentration (LC_{50}) of methyl-isocyanate, expressed in weight of NCO group equivalents, is 18 mg/m^3 . Because of chemical structure of metronidazole and tinidazole are quite similar, the oxidation mechanism involved will be also similar and then, the oxidation by-products generated should be the same. The results presented in Fig. 3 also show that the presence of activated carbon during TNZ ozonation, besides the increase in contaminant oxidation rate, the presence of activated carbon during ozonation produced a decrease in the concentration of TOC and a reduction in system toxicity. Thus, O_3 /GAC system can (i) reduce the TOC concentration by around 25%

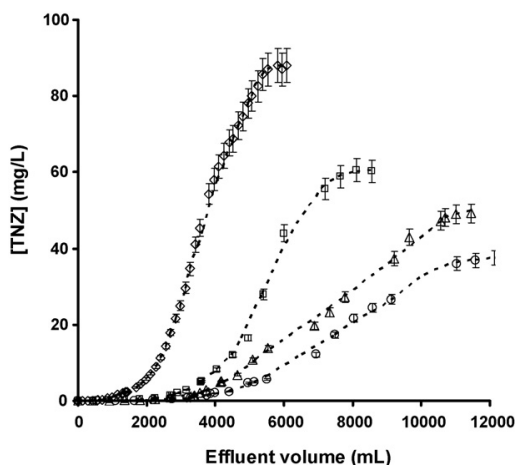


Fig. 4. Time course of TNZ concentration in the effluent during treatment with the O_3 /GAC system in continuous mode for different contact times between streams of O_3 and TNZ before entering the activated carbon column; flow: 5 mL/min; $T = 25^\circ C$; $[TNZ]_0 = 100$ mg/L; (\square) 120 s; (Δ) 60 s; (\circ) 2 s; (\diamond) without O_3 .

after 60 min of treatment, thereby enhancing the efficacy of the system and (ii) the oxidation by-products toxicity is reduced 20%. These two findings are explained by (i) the adsorbent properties of this activated carbon, which may remove part of TNZ oxidation compounds, whose molecules are both more polar and of lower size than TNZ molecule, and (ii) its capacity to transform dissolved ozone into HO^\bullet radicals, increasing the efficacy of the treatment system by enhancing transformation of the dissolved organic compounds into CO_2 .

3.2. TNZ oxidation by O_3 /GAC process under dynamic conditions. Influence of water chemical composition

With the aim of analyzing the applicability of the system based on the simultaneous use of ozone and activated carbon in the removal of TNZ from water, experiments in continuous regime were performed as depicted in Fig. 2. Fig. 4 and Table 3 show the results obtained with the O_3 /GAC system in continuous mode as a function of the contact time between the ozone aqueous stream and the stream of TNZ-contaminated solution before entry into the activated carbon column (Fig. 2). Thus, it can be observed that the volume of solution treated to $TNZ = 2$ mg/L in the effluent is increased and the CUR parameter (activated carbon usage rate (CUR): amount of carbon required per volume unit of treated water to $TNZ = 2$ mg/L in the effluent) is reduced. Moreover, it is observed that the efficacy of the treatment considerably increases with a shorter contact time between TNZ and O_3 streams before enter-

ing the activated carbon column, allowing a much higher volume of TNZ solution to be treated compared with the use of activated carbon alone, and reducing by 75% the amount of activated carbon required per unit of treated water volume (Table 3). It is also interesting to note that the amount of carbon required per volume unit of treated water to $TNZ = 2$ mg/L in the effluent is reduced when the contact time between ozone and TNZ streams is decreased. Thus, results in Table 3 show that when contact time was 120 s, 2900 mL of the solution was treated, i.e., TNZ concentration in the effluent was 2 mg/L. However, when the contact time between streams was shortened to 2 s, the volume of treated solution increased by 205% with respect to the system based on activated carbon alone. These results are explained by the concentrations of dissolved ozone determined at the carbon column inlet. Thus, the results presented in Table 3 show that a decrease in contact time between the ozone and TNZ streams produces a significant increase in the concentration of O_3 entering the carbon column. Thus, the ozone inlet concentration is almost 20 times higher when the contact time between streams was shortened from 120 s to 2 s. A higher concentration of O_3 accessing the carbon column generates a larger number of HO^\bullet radicals from contact between the O_3 and the basic surface groups of the activated carbon [10], thereby increasing TNZ degradation. The reaction of O_3 with the activated carbon is evidenced by the increased surface acidity of the activated carbon with higher O_3 concentrations [21], which reduces the pH_{pzc} of the carbon (Table 3). Thus, it can be observed that pH_{pzc} parameter decreases as ozone concentration inlet increases.

The applicability of the O_3 /GAC system was tested by studying TNZ ozonation in dynamic regime in urban wastewaters, surface and subterranean waters. Fig. 5 and Table 4 depict the results obtained showing the effect of water matrix in TNZ removal. Chemical characterization of these waters is shown in Table 5; it indicates that wastewater is characterized by a high concentration of total organic carbon (TOC) and surface water presents the highest pH value.

Results in Fig. 5 and Table 4 show that the efficiency of TNZ removal by the O_3 /GAC system was lower in natural waters, especially in wastewaters, than in ultrapure water. Data in Tables 4 and 5 show an increase in the TNZ solution volume treated when the total organic carbon dissolved in water is decreased. Thus, it can be observed that the volume of solution treated to $TNZ = 2$ mg/L in the effluent is reduced from 4000 mL (ultrapure water) to 2690 mL, 2880 mL and 1450 mL for surface, subterranean and wastewater, respectively. This trend can be mainly due to (i) ozone consumption by organic carbon dissolved decreasing the ozone concentration available for HO^\bullet generation in O_3 -GAC interaction and (ii) adsorption of organic carbon dissolved on GAC surface. These behaviours are enhanced in the case of wastewater because of its high concentration of TOC. Thus, measurements of the concentration of O_3 at the inlet of the column show that it was 100% consumed before entering the activated carbon column, with no possibility of HO^\bullet radical generation from the interaction of O_3 with activated car-

Table 3

Values obtained from the O_3 /GAC system in continuous mode as a function of the contact time between the aqueous ozone stream and the stream of TNZ-contaminated solution before entering the activated carbon column.

Contact time (s)	V^a (mL)	CUR ^b (g/L)	$[O_3]^c \times 10^6$ (mol/L)	$[O_3]^d \times 10^4$ (mol/L)	pH_{pzc}^e
Without O_3	1310	1.22	0	0	7.71
120	2900	0.79	1.25	1.03	4.12
60	3550	0.56	6.46	0.97	3.96
2	4000	0.50	20.83	0.83	3.61

^a Volume of solution treated to $TNZ = 2$ mg/L in the effluent.

^b CUR (activated carbon usage rate): amount of carbon required per volume unit of treated water to $TNZ = 2$ mg/L in the effluent.

^c Concentration of O_3 at the inlet of the activated carbon column.

^d O_3 consumption during contact between O_3 and TNZ streams before entering the GAC column.

^e pH of point of zero charge of the activated carbon after treatment.

Table 4
Values obtained for TNZ = 2 mg/L in the effluent during the treatment of ultrapure water, wastewater and natural waters using the GAC and O₃/GAC systems in continuous mode with a 2-s contact between O_{3(ac)} and TNZ streams.

Water	System	V ^a (mL)	TNZ _{removed} ^b (mg/g)	TOC _{removed} ^c (mg/g)	CUR ^d (g/L)	[O ₃] ^e × 10 ⁶ (mol/L)
Ultrapure	GAC	1310	65.5	0.0	1.22	–
	O ₃ /GAC	4000	200.0	0.0	0.50	20.83
Surface	GAC	1100	55.0	1.3	1.82	–
	O ₃ /GAC	2690	134.5	3.1	0.74	2.74
Subterranean	GAC	1080	54.0	0.6	1.85	–
	O ₃ /GAC	2880	144.0	1.7	0.69	2.60
Wastewater	GAC	720	36.0	32.0	2.78	–
	O ₃ /GAC	1450	72.5	64.5	1.38	0.00

^a Volume of solution treated.

^b Amount of TNZ removed per gram of GAC.

^c Amount of TOC, from the organic matter dissolved in waters, adsorbed per gram of GAC.

^d Activated carbon usage rate.

^e Concentration of O₃ at the inlet of the activated carbon column.

bon. Moreover, the above-mentioned low reactivity of TNZ to ozone means that it cannot be responsible for the rapid consumption of dissolved ozone, which must therefore attributed to its reaction with the organic matter dissolved in the wastewater [22–26].

The hypothesis previously stated was tested by determining the amount of water-derived organic matter adsorbed (TOC_{removed}) simultaneously with TNZ on the activated carbon in both systems (GAC and O₃/GAC systems) to a TNZ concentration of 2 mg/L in the effluent. Fig. 6 shows, as an example, the results obtained for wastewater. Thus, it was found that 32.0 mg TOC/g of carbon was adsorbed from the wastewater in the GAC system and 64.5 mg TOC/g of carbon in the O₃/GAC system (Table 4). Adsorption of this organic matter on the carbon surface reduces its capacity to adsorb TNZ, as demonstrated by the GAC results, which showed a 2-fold higher amount of TNZ adsorbed from ultrapure water than from wastewater (Table 4). A similar trend has been observed for superficial and subterranean waters (Table 4). However, the amount of TOC removed from the organic matter dissolved in these wastewaters is very low (2–3 mg/g GAC).

TNZ removed from the natural waters differed between the GAC and O₃/GAC systems, which operated under identical experimental conditions except for the absence and presence, respectively,

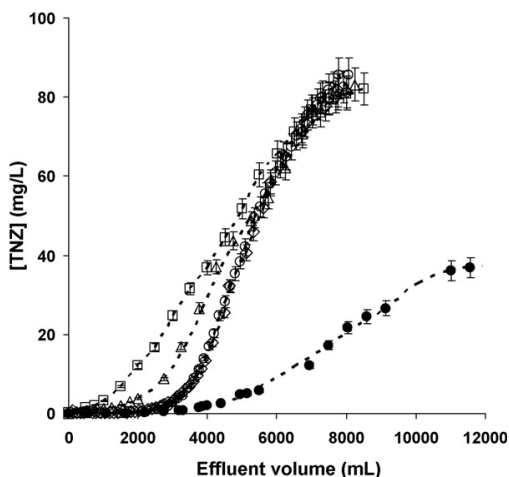


Fig. 5. Time course of concentrations of TNZ during treatment of waters using the O₃/GAC system in continuous mode with a 2-s contact between O_{3(ac)} and TNZ streams. Flow: 5 mL/min; T = 25 °C; [TNZ]₀ = 100 mg/L; (●) ultrapure water; (◇) surface; (○) subterranean; (△) wastewaters; (□) wastewaters without O₃.

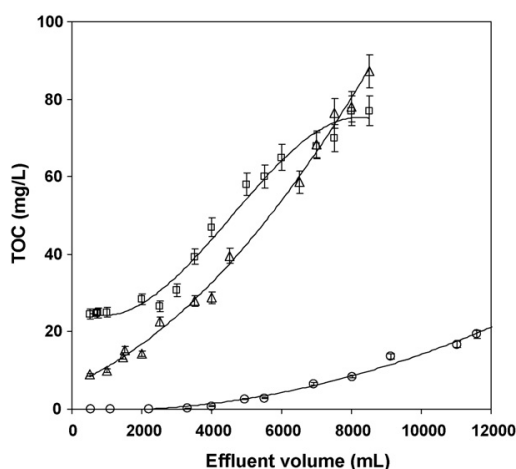


Fig. 6. Time course of TOC during TNZ water treatment using the O₃/GAC system in continuous mode with a 2-s contact between O_{3(ac)} and TNZ streams. Flow: 5 mL/min; T = 25 °C; [TNZ]₀ = 100 mg/L; (△) wastewaters; (□) wastewaters without O₃; (○) ultrapure water.

of pre-treatment with ozone (Fig. 5 and Table 4). Thus, e.g. for superficial and subterranean waters, the ozonation pre-treatment increases 2.5- to 3-fold the amount of TNZ removed. The generation of HO[•] radicals from the interaction O₃-GAC could explain, as it was discussed previously, this behaviour. Thus, a higher concentration of O₃ accessing the carbon column generates a larger number of HO[•] radicals from contact between the O₃ and the basic surface groups of the activated carbon [10], thereby increasing TNZ removal.

In the case of wastewater, ozonation of the TNZ stream before adsorption (O₃/GAC) doubled the treated volume of TNZ solution, reducing the amount of carbon required by 50% versus the GAC system, despite the 2-fold higher amount of TOC_{removed} in the O₃/GAC system (Table 4). Because of the low reactivity of TNZ to ozone,

Table 5
Chemical characteristics of the waters studied.

Water	pH	[HCO ₃ ⁻] (mequiv./L)	Total organic carbon (mg/L)
Ultrapure	6.80	0.0	0.0
Surface	8.30	6.4	2.3
Subterranean	7.45	8.8	1.2
Wastewater	7.77	7.2	88.9

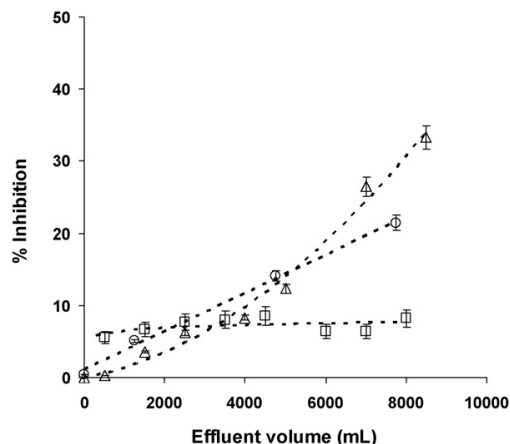


Fig. 7. Toxicity measurements during the treatment of TNZ-contaminated wastewaters using the O₃/GAC system in continuous mode, with a 2-s contact between O₃(ac) and TNZ streams. Flow: 5 mL/min; T = 25 °C; [TNZ]₀ = 100 mg/L; (○) TNZ-O₃/GAC; (△) TNZ-GAC (without O₃); (□) O₃/GAC (without TNZ).

this finding may be explained by the generation of HO• radicals from the reaction of ozone with dissolved organic matter [24–26]. The direct reaction between ozone and dissolved organic matter is mainly attributed to the interaction between ozone and aromatic rings present in the molecules of this matter. Therefore, ozone may be consumed in the oxidation of dissolved organic matter or in the generation of the O₃^{•−} radicals. The decomposition of this radical in successive reactions generates HO• radicals in the medium [24–26]. The action of ozone on the organic matter in wastewater produces degradation compounds that are smaller than the original species and can be more extensively adsorbed on the activated carbon column (see Table 4).

Finally, the toxicity of the treated effluent is crucial for the application of a given system; and the toxicity results obtained using the O₃/GAC for wastewater treatment are depicted in Fig. 7. The toxicity observed was directly proportional to the concentration of TNZ in the effluent, verifying that oxidation of the organic matter in the wastewater did not increase the toxicity of the system.

4. Conclusions

Results obtained in static regime show that the presence of activated carbon during tinidazole ozonation: (i) increases the removal rate, (ii) reduces oxidation by-product toxicity, and (iii) reduces the concentration of total organic carbon.

Study of the ozone/activated carbon system in dynamic regime to remove tinidazole showed that the presence of ozone considerably improves column performance, increasing the volume of water treated. It has been observed that the efficacy of the treatment increases with a shorter contact time between TNZ and O₃ streams, allowing a much higher volume of TNZ solution to be treated compared with the use of activated carbon alone, and reducing by 75% the amount of activated carbon required per unit of treated water volume. It is also interesting to note that amount of carbon required per volume unit of treated water to TNZ = 2 mg/L in the effluent is reduced when the contact time between ozone and TNZ streams is decreased.

The effectiveness of the O₃/activated carbon system to remove tinidazole is lower in natural and wastewaters than in ultrapure water. The results obtained show an increase in the TNZ solution volume treated when the total organic carbon dissolved present in the water matrix is decreased. This trend can be due to (i) ozone

consumption by organic matter dissolved decreasing the ozone concentration available for HO• generation in O₃–GAC interaction and (ii) adsorption of this organic matter on GAC surface. This behaviour is enhanced in the case of wastewater because of its high concentration of TOC.

The amount of TNZ removed from the natural water differed between the GAC and O₃/GAC systems, which operated under identical experimental conditions except for the absence and presence, respectively, of ozone. Thus, e.g. for superficial and subterranean waters, the ozonation pre-treatment increases 2.5- to 3-fold the amount of TNZ removed. Ozonation of the TNZ stream before adsorption (O₃/GAC) doubled the treated volume of TNZ solution, reducing the amount of carbon required by 50% versus the GAC system, despite the 2-fold higher amount of TOC_{removed} in the O₃/GAC system.

The toxicity results obtained during TNZ treatment with O₃/GAC system under dynamic conditions showed that toxicity was directly proportional to the concentration of TNZ in the effluent, verifying that oxidation of the dissolved organic matter present in the wastewater did not increase the toxicity of the system.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by MEC-DGI and FEDER (Project: CTQ2007-67792-C02-01/PPQ) and by the Junta de Andalucía (Project: RNM3823).

References

- [1] M.L. Richardson, J.M. Bowron, The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment, *J. Pharm. Pharmacol.* 37 (1985) 1–12.
- [2] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a sample test, *Chemosphere* 40 (2000) 701–710.
- [3] A. Bendesky, C. Menéndez, P. Ostrosky-Wegman, Is metronidazole carcinogenic? *Review, Mutat. Res.* 511 (2002) 133–144.
- [4] M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, M. Llopart, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gomez, T. Ternes, Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.* 38 (2004) 2918–2926.
- [5] T. Ternes, J. Stüber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser, Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.* 37 (2003) 1976–1982.
- [6] M.M. Huber, S. Canonica, G. Park, U. von Gunten, Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1016–1024.
- [7] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* 53 (1999) 51–59.
- [8] M. Sánchez-Polo, E. Salhi, J. Rivera-Utrilla, U. von Gunten, Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes, *Ozone Sci. Eng.* 28 (2006) 237–245.
- [9] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system, *Water Res.* 42 (2008) 4163–4171.
- [10] M. Sánchez-Polo, U. von Gunten, J. Rivera-Utrilla, Efficiency of activated carbon in ozone decomposition into HO radicals: influence of operational variables, *Water Res.* 39 (2005) 3189–3198.
- [11] U. Jans, J. Hoigné, Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into HO-radicals, *Ozone Sci. Eng.* 20 (1998) 67–90.
- [12] L. Lei, L. Gu, X. Zhang, Y. Su, Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon, *Appl. Catal. A: Gen.* 327 (2007) 287–294.
- [13] F.J. Beltran, B. Acedo, F.J. Rivas, O. Gimeno, Pyruvic acid removal from water by the simultaneous action of ozone and activated carbon, *Ozone: Sci. Eng.* 27 (2005) 159–169.
- [14] F.J. Beltran, J.F. Garcia-Araya, I. Giraldez, F.J. Masa, Kinetics of activated carbon promoted ozonation of succinic acid in water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3015–3021.
- [15] P.C.C. Faria, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: influence of chemical and textural properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2715–2721.
- [16] I. Giraldez, J.F. Garcia-Araya, F.J. Beltran, Activated carbon promoted ozonation of polyphenol mixtures in water: comparison with single ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8241–8247.
- [17] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Ozonation of naphthalenesulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke, *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 113–120.

- [18] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Ozonation of naphthalenesulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons, *Langmuir* 20 (2004) 9217–9222.
- [19] H. Bader, J. Hoigné, Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Res.* 15 (1981) 449–456.
- [20] M. Sánchez-Polo, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon, *Carbon* 43 (2005) 962–969.
- [21] H. Valdés, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, C.A. Zaror, Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon, *Langmuir* 18 (2002) 2111–2116.
- [22] G. Carlson, J. Silverstein, Effect of ozonation on sorption of natural organic matter by biofilm, *Water Res.* 31 (1997) 2467–2478.
- [23] S.D. Richardson, A.D. Thruston, T.V. Caughtran, P.H. Chen, T.W. Collete, T.L. Floyd, K.M. Schenck, B.W. Lykins, G.R. Sun, F. Majetich, Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3368–3377.
- [24] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, J.D. Méndez-Díaz, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, Behaviour of two components of natural organic matter in the removal of sodium docecylbenzenesulphonate by O_3 and O_3 -based advanced oxidation, *J. Colloid Interface Sci.* 325 (2008) 432–439.
- [25] M.O. Buffle, J. Schumacher, E. Salhi, M. Jekel, U. von Gunten, Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system. Application to disinfection and pharmaceutical oxidation, *Water Res.* 40 (2006) 1884–1894.
- [26] U. von Gunten, Ozonation of drinking water. Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.* 37 (2003) 1443–1467.