



**DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO Y CARBAMAZEPINA A TRAVÉS DE
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA BASADOS EN ULTRASONIDO**

Leydi Catalina Parra Enciso

Trabajo de grado para optar por el título de Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

Gustavo Antonio Peñuela, Doctor (PhD) en Química Ambiental

Co- Director:

Ainhoa Rubio Clemente, Doctora (PhD) en Ingeniería Ambiental

Grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación
GDCON

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería Ambiental

Medellín

Febrero 2024

Cita	(Parra Enciso, 2024)
Referencia	Parra Enciso, L (2024). <i>Archivo fotográfico de la Universidad de Antioquia: Degradación de diclofenaco y carbamazepine a través de procesos de oxidación avanzada basados en ultrasonido</i> . [Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín
Estilo APA 7 (2020)	



Maestría en Ingeniería Ambiental, Cohorte XXIV.

Grupo de Investigación Diagnóstico y Control de la Contaminación.



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano/Director: Julio Cesar Saldarriaga Molina

Jefe de Departamento: Diana Catalina Rodriguez Loiza

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

CONTENIDO

Lista de tablas	5
Lista de figuras	7
RESUMEN	12
AGRADECIMIENTOS	13
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	14
1.2. ANTECEDENTES	15
1.3. OBJETIVOS.....	21
2. MARCO TEÓRICO	21
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	21
2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	24
2.2.1. Proceso Fenton y foto-Fenton.....	25
2.2.2. Proceso de ultrasonido.....	26
3. METODOLOGÍA	27
3.1. REACTIVOS Y SOLVENTES CROMATOGRÁFICOS	28
3.2. EQUIPOS Y ANÁLISIS.....	28
3.2.1. Experimentos de degradación por ultrasonido.....	28
3.2.2. Experimentos de degradación por foto-Fenton.....	29
3.2.3. Experimentos de degradación por ultrasonido/foto-Fenton	30
3.2.4. Cuantificación de diclofenaco y carbamazepina por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	31
3.2.5. Análisis de carbono orgánico total.....	32
3.2.6. Análisis de aniones.....	32
3.2.7. Análisis de subproductos de degradación de la carbamazepina.....	33
3.2.7.1. Análisis de subproductos de degradación de la carbamazepina con cromatografía de gases (GC) acoplada a espectrometría de masas (MS).....	33
3.2.7.2. Purificación del subproducto de degradación de la carbamazepina.....	34
3.2.7.3. Análisis de resonancia magnética nuclear.....	36

3.2.8. Análisis de subproductos de degradación del diclofenaco con cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) acoplada a espectrometría de masas en alta resolución en tándem (Q/TOF).....	36
3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	38
4. REMOCIÓN DE DICLOFENACO A TRAVÉS DEL PROCESO ULTRASONIDO Y ULTRASONIDO/FOTO-FENTON.....	41
4.1. RESUMEN.....	41
4.2. INTRODUCCIÓN.....	41
4.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEGRADACIÓN DEL DICLOFENACO EMPLEANDO EL PROCESO ULTRASONIDO Y EL SISTEMA COMBINADO US/FOTO-FENTON	43
4.4. PARAMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ULTRASONIDO.....	50
4.4.1. Efecto de la potencia.....	50
4.4.2. Efecto del pH.....	51
4.5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO US/FOTO-FENTON.....	53
4.5.1. Efecto de la concentración inicial de H ₂ O ₂	53
4.5.2. Efecto de la concentración inicial de Fe ²⁺	54
4.6. DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO EMPLEANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS	54
4.6.1 Efecto de la concentración inicial del diclofenaco.....	56
4.6.2 Mineralización.....	59
4.6.3 Efecto matriz	61
4.7. CONCLUSIONES.....	64
5. REMOCIÓN DE CARBAMAZEPINA A TRAVÉS DE LOS PROCESOS ULTRASONIDO Y ULTRASONIDO/ FOTO-FENTON.....	65
5.1. RESUMEN.....	65
5.2. INTRODUCCIÓN.....	65

5.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA EMPLEANDO EL PROCESO ULTRASONIDO Y EL SISTEMA COMBINADO US/FOTO-FENTON	67
5.4. PARAMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ULTRASONIDO.....	74
5.4.1. Efecto de la potencia.....	74
5.4.2. Efecto del pH.....	75
5.5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO US/FOTO-FENTON.....	76
5.5.1. Efecto de la concentración inicial de H ₂ O ₂	76
5.5.2. Efecto de la concentración inicial de Fe ²⁺	77
5.6. DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA EMPLEANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS	77
5.6.1. Efecto de la concentración inicial de carbamazepina.....	79
5.6.2. Mineralización.....	82
5.6.3. Efecto matriz.....	84
5.7. CONCLUSIONES.....	86
6. REMOCIÓN DE DICLOFENACO Y CARBAMAZEPINA A TRAVÉS DEL PROCESO FOTO-FENTON.....	87
6.1. RESUMEN.....	87
6.2. INTRODUCCIÓN.....	88
6.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO Y CARBAMAZEPINA EMPLEANDO EL PROCESO US FOTO-FENTON	89
6.4. PARAMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTO-FENTON.....	94
6.4.1. Efecto de la concentración inicial de H ₂ O ₂	94
6.4.2. Efecto de la concentración inicial de Fe ²⁺	94

6.5. DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA Y DICLOFENACO EMPLEANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS	95
6.5.1. Efecto de la concentración inicial de diclofenaco y carbamazepina.....	97
6.5.2. Mineralización.....	99
6.5.3. Efecto matriz	101
6.6. CONCLUSIONES.....	104
7. IDENTIFICACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.....	105
7.1. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DEL DICLOFENACO.....	105
7.2. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE LA CARBAMAZEPINA.....	107
8. CONCLUSIONES.....	118
9. REFERENCIAS.....	121

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Degradación de diclofenaco (DCF) y carbamazepina (CBZ) usando procesos de oxidación avanzada (POA) no basados en ultrasonido (US) y el proceso foto-Fenton.

Tabla 2. Degradación de DCF y CBZ usando POA basados en US y el proceso Fenton y foto-Fenton

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del DCF y la CBZ. Fuente: (Y. Zhang, Geißen, & Gal, 2008).

Tabla 4. Gradiente de concentración utilizado para la purificación del subproducto de CBZ.

Tabla 5. Condiciones experimentales para el proceso de US.

Tabla 6. Condiciones experimentales para el proceso foto-Fenton.

Tabla 7. Condiciones experimentales para el proceso US/foto-Fenton.

Tabla 8. Diseño experimental para la remoción de DCF empleando US. $[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz tiempo de reacción= 120 min.

Tabla 9. Diseño experimental para la degradación de DCF empleando el proceso US/foto-Fenton. ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz. tiempo de reacción= 30 min)

Tabla 10. Análisis de varianza (ANOVA) para el proceso US ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$, frecuencia = 40 kHz, tiempo de reacción = 120 min, pH = 3,7,11, potencia= 10, 60, 50 W).

Tabla 11. ANOVA para el proceso US/foto-Fenton. ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz, tiempo de reacción = 30 min; potencia = 10, 30, 50 W; $H_2O_2 = 0.50, 0.75, 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+} = 0.10, 0.15, 0.20 \text{ mg L}^{-1}$)

Tabla 12. Validación de los supuestos de los modelos de regresión obtenidos.

Tabla 13. Condiciones óptimas de operación y porcentaje de remoción estimado de DCF con los modelos experimentales obtenidos.

Tabla 14. Constantes de equilibrio para el DCF.

Tabla 15. Parámetros fisicoquímicos del agua superficial (Coordenadas 6°28'27"N. 75°17'23"E).

Tabla 16. Diseño experimental para la degradación de CBZ empleando el proceso US. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10, 30 y 50 W, pH = 3.0,7.0,11; tiempo de reacción = 120 min).

Tabla 17. Diseño experimental para la degradación de CBZ empleando el proceso US/foto-Fenton. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10, 30, 50 W; $[Fe^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 30 min; pH:3.0).

Tabla 18. ANOVA para el modelo desarrollado para el proceso US. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30 y 50 W, pH= 3.0, 7.0, 11; tiempo de reacción = 120 min).

Tabla 19. ANOVA para el modelo desarrollado para el proceso US/foto-Fenton. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30,50 W; $[Fe^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 30 min; pH:3)

Tabla 20. Valores-P asociados a los supuestos de validación de los modelos obtenidos.

Tabla 21. Condiciones óptimas de operación, y porcentaje de remoción de CBZ estimado con los modelos experimentales obtenidos.

Tabla 22. Constantes de equilibrio para la CBZ.

Tabla 23. Diseño experimental para la degradación el DCF empleando el proceso foto-Fenton. ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

Tabla 24. Diseño experimental para la degradación de CBZ empleando el proceso foto-Fenton. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción= 15 min).

Tabla 25. ANOVA para el modelo desarrollado para el proceso foto-Fenton . ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

Tabla 26. ANOVA para el modelo desarrollado para el proceso foto-Fenton. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

Tabla 27. Valores-P asociados a los supuestos de validación de los modelos obtenidos para el proceso foto-Fenton

Tabla 28. Condiciones óptimas de operación, y porcentaje de remoción de DCF y CBZ estimado con los modelos experimentales obtenidos.

Tabla 29. Subproductos de degradación del DCF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Zonas de reacción en el proceso de cavitación. Fuente: (Gałol, Przyjazny, & Boczkaj, 2018)

Figura 2. Equipo de ultrasonido (US) utilizado en la experimentación (Meinhardt, Alemania).

Figura 3. Equipo Suntest CPS+ (Fuente: Atlas Material Testing Technology).

Figura 4. Equipo de ultrasonido Meinhardt acoplado a una lámpara de radiación ultravioleta (UV) de 365 nm.

Figura 5. Espectro de la CBZ.

Figura 6. Espectro del (DCF).

Figura 7. Analizador de carbono orgánico total TOC-L (combustión) (Fuente: Shimadzu).

Figura 8. Cromatógrafo iónico Dionex Integriion HPIC (Fuente: Thermo Fisher).

Figura 9. Sistema de cromatografía gaseosa con espectrometría de masas (GC/MS) (Fuente: GDCON).

Figura 10. Extracto concentrado obtenido en el minuto 45 del proceso foto-Fenton.

Figura 11. HPLC acoplado para la purificación del subproducto de CBZ.

Figura 12. Subproducto de la CBZ purificado. Muestra obtenida después de 100 inyecciones.

Figura 13. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) Dionex acoplado a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo cuadrupolo (Q/TOF). (Fuente: Direct Industry, USA).

Figura 14. Gráfico de efectos principales (a) y diagrama de Pareto (b) para el modelo de regresión que describe la remoción de DCF (%) empleando ultrasonido (US) ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 120 min; pH = 3,7,11; potencia = 10, 30, 50 W).

Figura 15. Gráfico de efectos principales (a) y diagrama de Pareto (b) para el modelo de regresión que describe la remoción de DCF (%) empleando el proceso US/ foto-Fenton ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 30 min; potencia = 10,30,50 W; $H_2O_2 = 0.50, 0.75, 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+} = 0.10, 0.15, 0.20 \text{ mg L}^{-1}$).

Figura 16. Gráfico de superficie respuesta estimada para la remoción de DCF empleando US ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 120 min; pH = 3, 7, 11; potencia = 10, 60, 50 W).

Figura 17. Gráfico de superficie respuesta estimada para la remoción de DCF empleando US/foto-Fenton **a.** Bajo concentración de Fe^{2+} constante (0.150 m L^{-1}). **b.** Bajo H_2O_2 constante (0.750 m L^{-1}) **c.** Potencia constante (30 W) ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción= 30 min).

Figura 18. Efecto de la potencia nominal en la remoción de DCF ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 3; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción= 120 min; potencia: 10, 30 y 50 W).

Figura 19. Efecto del pH en la remoción de DCF ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 30 W; tiempo de reacción= 120 min; pH = 3, 7 y 11).

Figura 20. Remoción de DCF bajo condiciones óptimas ($[DCF]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia= 50 W; $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; pH= 3.0; radiación = 6W).

Figura 21. a. Efecto de la concentración inicial de DCF a través del tiempo para el proceso US. **b.** Cinética de degradación de DCF mediante el proceso US empleando diferentes modelos ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; tiempo de reacción = 120 min; pH=3.0)

Figura 22.a. Efecto de la concentración inicial de DCF a través del tiempo para el proceso US/foto-Fenton **b.** Cinética de degradación de DCF empleando diferentes modelos para ultrasonido US/foto-Fenton ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; radiación = 6W; pH= 3.0)

Figura 23. Mineralización de DCF en ultrasonido **a.** Evolución a lo largo del tiempo del carbono orgánico total (COT) **b.** nitratos (NO_3^-) y **c.** cloruros (Cl^-). ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; tiempo de reacción = 220 min; pH = 3.0)

Figura 24. Mineralización de DCF en US/ foto-Fenton **a.** gráfico de COT. **b.** gráfico generación de NO_3^- . **c.** gráfico generación de Cl^- . ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W. $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 3.0; radiación = 6W).

Figura 25. Remoción de DCF en agua superficial utilizando US **a.** Remoción de DCF. **b.** Mineralización de DCF en agua superficial. ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia 50 W; tiempo de reacción = 135 min; pH = 3).

Figura 26. Remoción de DCF en agua superficial utilizando US/ foto-Fenton **a.** Remoción de DCF. **b.** Mineralización de DCF en agua superficial. ($[DCF]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; Potencia = 50 W; $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; radiación = 6W; pH = 3.0).

Figura 27. a. Gráfico de efectos principales y **b.** Diagrama de Pareto para el modelo de regresión que describe el porcentaje de remoción de CBZ empleando (US) ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30,50W; pH = 3,7,11; tiempo de reacción = 120 min).

Figura 28. a. Gráfico de efectos principales y **b.** Diagrama de Pareto para el modelo de regresión que describe el porcentaje de remoción de CBZ empleando US/ foto-Fenton ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia =

40 kHz; potencia = 10,30,50 W; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 30 min; pH = 3).

Figura 29. Gráfico de superficie respuesta estimada para la degradación de CBZ empleando US ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,10,50 W; pH = 3.0, 7.0, 11; tiempo de reacción = 120 min).

Figura 30. Gráfico de Superficie respuesta estimada para la degradación de CBZ empleando US/foto-Fenton **a.** Bajo concentración de Fe^{2+} constante, **b.** Bajo H_2O_2 constante y **c.** Potencia constante ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30,50 W; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 30 min; pH = 3).

Figura 31. Efecto de la potencia nominal en la remoción de CBZ ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 3; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 120 min)

Figura 32. Efecto del pH en la remoción de CBZ ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia= 30 W; tiempo de reacción = 120 min).

Figura 33. Remoción de CBZ bajo condiciones óptimas ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$, frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; radiación UV = 6 W; pH = 3.0)

Figura 34.a Efecto de la concentración inicial de CBZ a través del tiempo para el proceso US **b.** Cinética de degradación de CBZ mediante el proceso US empleando diferentes modelos ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; tiempo de reacción= 120 min; pH = 3).

Figura 35.a. Efecto de la concentración inicial de CBZ a través del tiempo para el proceso US/foto-Fenton **b.** Cinética de degradación de CBZ empleando diferentes modelos para ultrasonido US/foto-Fenton ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$, frecuencia = 40 kHz, potencia = 50 W; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; radiación UV = 6 W, pH = 3.0).

Figura 36. Mineralización de CBZ usando US. **a.** Evolución a lo largo del tiempo del carbono orgánico total (COT), **b.** nitratos (NO_3^-) y **c.** cloruros (Cl^-). ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia 50 W; tiempo de reacción = 120 min; pH = 7).

Figura 37. Mineralización de CBZ usando US. **a.** Evolución a lo largo del tiempo del carbono orgánico total (COT), **b.** nitratos (NO_3^-) y **c.** cloruros (Cl^-). ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia= 50 W; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 3.0; radiación = 6W).

Figura 38. Remoción de CBZ en agua superficial utilizando US **a.** Remoción de CBZ. **b.** Mineralización de CBZ. ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia 50 W; tiempo de reacción = 120 min; pH = 7)

Figura 39. Remoción de CBZ en agua superficial utilizando US/ foto-Fenton **a.** Remoción de CBZ. **b.** Mineralización de CBZ en agua superficial. ($[CBZ]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz, potencia= 50 W; $[Fe^{2+}]=0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] =0.750 \text{ mg L}^{-1}$, pH= 3.0; radiación = 6W).

Figura 40. a. Gráfico de efectos principales **b.** y diagrama de Pareto para el modelo de regresión que describe el porcentaje de remoción de DCF empleando foto-Fenton ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; Irradiancia= 450 W m^{-2} ; $[Fe^{2+}]=0.100,0.150,0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.500,0.750, 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min; pH = 3).

Figura 41. a. Gráfico de efectos principales **b.** y diagrama de Pareto para el modelo de regresión que describe el porcentaje de remoción de CBZ empleando el proceso foto-Fenton ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 0.05,0.100,0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.250,0.500,0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min; pH=3).

Figura 42. Gráfico de superficie respuesta estimada para la degradación de DCF empleando foto-Fenton ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; Irradiancia= 425 W m^{-2} ; $[Fe^{2+}]=0.100,0.150,0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.500,0.750, 1.00 \text{ mg L}^{-1}$ tiempo de reacción = 15 min).

Figura 43. Gráfico de Superficie respuesta estimada para la degradación de CBZ empleando foto-Fenton ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; Irradiancia = 450 W m^{-2} ; ; $[Fe^{2+}] = 0.05,0.100,0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.250,0.500,0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

Figura 44. Remoción de DCF bajo condiciones óptimas ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; UV = 425 W m^{-2} ; $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 3.0).

Figura 45. Remoción de CBZ bajo condiciones óptimas ($[CBZ]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; UV= 450 W m^{-2} ; $[Fe^{2+}]=0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] =0.750 \text{ mg L}^{-1}$; pH= 3.0).

Figura 46. a. Efecto de la concentración inicial de DCF a través del tiempo para el proceso foto-Fenton **b.** Cinética de pseudo-primer orden para la degradación de DCF ($[DCF]_0 =1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]=0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] =1.00 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia= 425 W m^{-2} ; pH=3.0).

Figura 47.a Efecto de la concentración inicial de CBZ a través del tiempo para el proceso foto-Fenton **b.** Cinética de pseudo-primer orden para la degradación de CBZ ($[CBZ]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]=0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] =0.750 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia= 450 W m^{-2} ; pH=3.0).

Figura 48. Mineralización de DCF a través del proceso foto-Fenton **a.** Evolución a lo largo del tiempo del carbono orgánico total (COT) **b.** cloruros (Cl⁻) ($[DCF]_0 =1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]=0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] =1.00 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia= 425 W m^{-2} ; pH=3.0).

Figura 49. Mineralización de CBZ en a través del proceso foto-Fenton. Gráfico de COT ($[CBZ]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]=0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] =0.750 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia= 450 W m^{-2} ; pH=3).

Figura 50. Remoción de DCF en agua superficial utilizando US **a.** Remoción de DCF. **b.** Mineralización de DCF en agua superficial. ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia = 425 W m^{-2} ; tiempo de reacción = 30 min; pH = 3.0).

Figura 51. Remoción de CBZ en agua superficial utilizando foto-Fenton **a.** Remoción de DCF. **b.** Mineralización de CBZ en agua superficial. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia = 450 W m^{-2} ; tiempo de reacción = 30 min; pH = 3.0).

Figura 52. Ruta de degradación de DCF con los subproductos identificados.

Figura 53. Subproductos de degradación de la CBZ **a.** Acridina (SubA) **b.** 9-Acridina-9-carbaldehído (SubB).

Figura 54. Ruta de degradación de CBZ para el proceso US.

Figura 55. Subproducto principal de degradación de la CBZ (SubF)

Figura 56. Estructura del SubF propuesta por Kosjek et.al (2009) (hidroxi-(9H,10H)-acridina-9-aldehído).

Figura 57. Espectro de RNM 1H (protón) del SubF.

Figura 58. Espectro de ^{13}C del SubF.

Figura 59. Espectro HSQC del SubF.

Figura 60. Espectro de resonancia HMBC.

Figura 61. SubF (2,2'iminodibenzaldehído). **a.** 3D **b.** 2D

Figura 62. Subproducto de degradación de CBZ mencionado en la revisión de Yunyi Li et al. (2021).

Figura 63. Ruta de degradación propuesta.

Figura 64. Formación de la CBZ en el SubF a través del tiempo.

RESUMEN

La carbamazepina (CBZ) y el diclofenaco (DCF) son contaminantes emergentes de tipo farmacológico, los cuales actualmente hacen parte de los compuestos ampliamente detectados en los cuerpos de agua debido a su vertimiento continuo y a la resistencia que presentan a ser eliminados mediante los sistemas convencionales con los que operan las plantas de tratamiento de aguas residuales. Cabe destacar que tanto la CBZ como el DCF ocasionan graves daños a los organismos vivos, en especial a los acuáticos.

Por esta razón, en el presente trabajo se evaluó su potencial de degradación a través de los procesos de oxidación avanzada usando ultrasonido, foto-Fenton y la combinación del ultrasonido (US) y el proceso foto-Fenton (US/foto-Fenton). Para ello, se optimizaron los sistemas US, foto-Fenton y US/foto-Fenton, se determinó el porcentaje de degradación, el grado de mineralización, la cinética de degradación bajo las condiciones óptimas de operación y a través de dos modelos matemáticos (Okitsu y Serpone) no lineales se estimaron las constantes cinéticas para los procesos que involucran US. Así mismo, se identificaron algunos subproductos de degradación resultantes del proceso de oxidación. Se elucidó un subproducto principal de la CBZ el cual a través de la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) se identificó por primera vez como 2,2'iminodibenzaldehído. Por otro lado, también se evaluó la eficiencia de cada proceso en la degradación de CBZ y DCF con una matriz de agua superficial.

Palabras clave: Carbamazepina, diclofenaco, ultrasonido, proceso foto-Fenton, proceso de oxidación avanzada, contaminante emergente

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud con todas aquellas personas quienes me acompañaron en este camino de investigación.

Agradezco a Dios por darme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación.

Al profesor Gustavo A. Peñuela le doy las gracias por confiar en mi para el desarrollo de uno de los objetivos del proyecto 2020-37170-Contaminantes emergente. Además de permitirme pertenecer al grupo **GDCON** y brindarme todo su guía y apoyo en el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A la profesora Ainhoa Rubio Clemente quien me asesoro en todas las etapas de mi trabajo.

A Boris Santiago Avila, quien me brindo todo el apoyo en el proceso de análisis experimental de este trabajo, quien con paciencia me enseñó el manejo y la teoría de cada uno de los equipos del laboratorio, quien estuvo presente siempre ante cualquier inquietud. Agradezco inmensamente todo el tiempo que me dio para brindarme asesoría en el análisis de los resultados.

Al profesor Henry Zuñiga quien siempre escucho y resolvió mis dudas, quien me mostro el camino hacia los procesos avanzados de oxidación.

A mis compañeros de laboratorio Sara, Mateus, Jennifer, Claudia quienes me acompañaron día tras día en los montajes experimentales.

Agradezco a mi familia y a Sebastián Zapata, por la motivación emocional durante este camino, quienes me animaron siempre a llegar hasta el final.

Y finalmente, a la Universidad de Antioquia por la Beca otorgada para maestrías.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde hace algunos años, se ha estudiado la presencia de los contaminantes emergentes (CE) en cuerpos de agua, así como sus impactos ambientales y toxicológicos que éstos causan (Peña et al., 2019). En Colombia, la presencia de estas sustancias en los ecosistemas acuáticos se debe a su uso continuo y, por ende, debido a su vertimiento a través de las aguas residuales, ya que muchos municipios no disponen de plantas de tratamiento. Además, se ha comprobado que los tratamientos convencionales con los que operan las plantas de tratamiento de aguas no están diseñados para degradar contaminantes de este tipo; por lo tanto, no son capaces de eliminarlos de manera eficiente. Es por ello que muchos de estos CE persisten en las aguas residuales tratadas a pesar de aplicarse tratamientos terciarios (Gil et al., 2012), encontrándose en cuerpos de agua superficiales en concentraciones del orden de ng L^{-1} y $\mu\text{g L}^{-1}$ (Zupanc et al., 2013). Dentro del conjunto de CE destacan el diclofenaco (DCF) y la carbamazepina (CBZ), los cuales son considerados contaminantes de tipo farmacológico cuya presencia en las aguas superficiales constituye un tema de especial preocupación debido a que, además de ser resistentes a los tratamientos tradicionales de agua, son disruptores endocrinos causantes de la alteración no solamente de la vida acuática, sino también de la salud del ser humano (Alharbi et al., 2017; Droma et al., 2021).

Se ha evidenciado una eliminación de DCF de tan sólo un 20% ó 30 % en sistemas convencionales de aguas como los lodos activados y el proceso de filtración. De esta manera, el DCF se encuentra presente en el efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales y en las aguas superficiales (T. Huang et al., 2017; Ramírez-Malule et al., 2020). Por su parte, cabe destacar que la CBZ es extremadamente resistente a la degradación biológica; aspecto preocupante particularmente por su aporte continuo al medio acuático, debido a que es un fármaco de alto consumo (Tran et al., 2017). En este sentido, se hace necesario la implementación de sistemas de tratamiento alternativos a los procesos convencionales con los que operan las plantas de tratamiento de aguas.

Las tecnologías o procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en la generación de radicales libres hidroxilo (OH^{\bullet}), los cuales son especies químicas altamente reactivas y efectivas en la oxidación de compuestos orgánicos (Domènech et al., 2001; Expósito et al., 2017), dando lugar a compuestos menos tóxicos que los contaminantes de partida, también denominados subproductos de degradación. Adicionalmente, mediante la aplicación de POA se consigue la mineralización de estos subproductos, formando dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y otras especies inorgánicas (Ali et al., 2018). Estos POA incluyen tecnologías basadas en la radiación ultravioleta (UV), el reactivo Fenton y la cavitación (acústica

e hidrodinámica) (Miller et al., 2017; Muñoz-Calderón et al., 2020; Zhang et al., 2021; Zupanc et al., 2013), entre otras.

Con la presente investigación, se evaluará la eficiencia en la degradación de CBZ y DCF utilizando procesos que involucran ultrasonido (US) de baja frecuencia combinado con el proceso foto-Fenton, ya que estos procesos han sido reportados como sistemas de tratamiento altamente capaces de destruir la estructura de contaminantes orgánicos persistentes (T. Huang et al., 2017). Este hecho, motivó la selección de los POA referidos con el fin de degradar los CE objeto de estudio (Bae et al., 2013; Expósito et al., 2018).

De esta manera, con el desarrollo de este trabajo, se pretende proponer una alternativa de tratamiento de aguas contaminadas con DCF y CBZ mediante la optimización de las condiciones de operación más influyentes en el sistema combinado, identificando algunos subproductos de degradación y la cinética de reacción asociada, comparando los resultados obtenidos en un agua sintética y en una matriz real.

1.2. ANTECEDENTES

Los contaminantes emergentes (CE) ofrecen retos relacionados con su resistencia a ser eliminados o degradados de los cuerpos de agua, según lo demuestran diferentes publicaciones recopiladas por Ikehata et al. (2006) y, por lo tanto, su estudio requiere especial atención, así como la puesta en marcha de diferentes alternativas de tratamiento.

Los fármacos son el tipo de CE de mayor preocupación y estudio en los últimos años. El consumo de fármacos en los países de la Unión Europea se cifra en toneladas por año, siendo los antibióticos los más usados y es tan alto su uso que se puede comparar con cantidades similares a las de los pesticidas (Tejada et al., 2014). Por esta razón, se han detectado en fuentes hídricas; por ejemplo, Griffero et al. (2019) identificaron 56 CE en lagunas costeras del Atlántico Sudamericano, entre ellos el DCF, atrazina, cafeína, ibuprofeno (IBU), entre otros. Los rangos de concentraciones en las que fueron encontrados los contaminantes mencionados estuvieron entre 0.02 y 14.6 $\mu\text{g L}^{-1}$. En el caso particular de Colombia, en un estudio realizado por Serna Galvis et al. en el 2018 en aguas residuales urbanas y aguas superficiales de la ciudad de Bogotá, se encontraron diferentes CE; entre ellos, acetaminofén, carbamazepina (CBZ) y su metabolito dihidro-dihidroxiado, claritromicina, diclofenaco (DCF), IBU, gemfibrozilo, lincomicina, losartán, valsartán, sucralosa y cocaína. En un trabajo similar realizado en la ciudad de Medellín por Aristizabal-Ciro et al, (2017), se detectó la presencia de metilparabeno (5-57 ng L^{-1}), IBU (8-20 ng L^{-1}) y

benzofenona ($67-71 \text{ ng L}^{-1}$) en dos embalses que abastecen de agua a las plantas de potabilización de la ciudad. Además, en la investigación referida analizaron la presencia de estos compuestos después del proceso de potabilización, encontrándose en concentraciones menores a 40 ng L^{-1} lo que indica que no hubo eliminación completa después del tratamiento convencional de las aguas. Por su parte (Botero-Coy et al., 2018), en el estudio que realizó en las ciudades de Bogotá, Medellín y Florencia, se investigó la presencia de 20 productos farmacéuticos en PTAR, incluyendo antibióticos, analgésicos, antiinflamatorios y antidepresivos, que mediante análisis realizados por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo (UPLC-Xevo TQS) e inyección directa con una dilución de 5 veces, se identificaron estos fármacos. De esta manera, se evidenció su presencia en las muestras de aguas residuales analizadas.

Varios estudios han demostrado que los peces de agua dulce son afectados por la toxicidad de DCF y CBZ, incluso a concentraciones traza y ultra-traza (Ferrari et al., 2003; Gallego-Ríos & Peñuela, 2021; Eva Praskova et al., 2014; Vieno & Sillanpää, 2014). Triebkorn et al. (2007) encontraron que la concentración más baja observada de DCF que genera cambios en la estructura hepática, el glucógeno hepático y en la proteína renal de la trucha arco iris (*Oncorhynchus mykiss*) fue $1 \mu\text{g L}^{-1}$, lo que significa efectos negativos sobre el hígado, los riñones y las branquias de los peces. Adicionalmente, se evidenció que los efectos de DCF fueron mayores en comparación con los efectos causados por otros fármacos como la CBZ y el metoprolol. Por su parte, de Singh (2019) estudió el nivel de glucógeno en una población de peces cebras (*Danio rerio*) sometida a DCF, produciendo daños en el hígado, branquias y músculos de los individuos. Es de mencionar que los peces cebras tienen una codificación de proteínas de genes parecida a los humanos en un 70 %, lo que quiere decir que los efectos que causa el DCF en este pez pueden ser similares en los humanos. Un estudio más reciente investigó los efectos fitotóxicos del DCF mediante la germinación e inhibición del crecimiento de diferentes tipos de semillas en agua con contenido de DCF. Los resultados indicaron que con una concentración de 50 mg L^{-1} , la germinación de la semilla de grano negro (*Vigna mungo*) se reduce hasta un 80 %, la semilla de grano de Bengala (*Cicer arietinum*) hasta un 96.66 % y la semilla de mijo de perla (*Pennisetum glaucum*) el porcentaje de germinación fue más bajo que el 70% de la concentración inicial (Vishnu et al., 2021).

Con relación a la remoción con tratamientos biológicos, Zhang et al. (2008), encontraron remociones en un rango del 1-70 % y de 10-30 % de DCF y CBZ, respectivamente, en PTAR que operaban con reactores convencionales de lodos activados, así como biorreactores de membrana y reactores de secuencia por lotes. Por todo ello, en rasgos generales, puede mencionarse que estos compuestos resisten a la degradación por procesos biológicos (Delgado et al., 2019; Wijekoon et al., 2015; Xiao et al., 2017). También se han evaluado otros procesos biológicos para la eliminación de DCF y CBZ, como el sistema anaerobio de flujo

ascendente (UASB, por sus siglas en inglés) (Trapote & Prats, 2018) y el tratamiento de digestión anaeróbico-aeróbico híbrido basado en biopelículas (HRAAD, por sus siglas en inglés) (Lin et al., 2020), entre otros; sin embargo, ninguno mostró altas eficiencias en la eliminación de estos CE.

Por su parte, Taylor et al. (2010), evaluaron procesos de coagulación para tratar contaminantes de tipo farmacológico, pero no resultaron eficientes para la remoción de CBZ. Los autores alcanzaron el 77 % de remoción del DCF. García-Gómez et al. (2011) mencionaron, a su vez, los avances realizados en investigaciones basadas en la aplicación de sistemas membranales, ya sean biológicos (reactores biológicos de membrana (MBR)), o no biológicos (ósmosis inversa, ultrafiltración, nanofiltración) para la remoción de CE. No obstante, los autores referidos destacan que las aplicaciones de estas técnicas son limitadas por cuestiones económicas.

En este orden de ideas, los procesos de oxidación avanzada (POA) demuestran ser los más efectivos y amigables con el medio ambiente para la oxidación de contaminantes recalcitrantes (Qian et al., 2019). Estos procesos se basan en la generación de radicales libres hidroxilo (OH^{\bullet}), los cuales son altamente reactivos y efectivos para la oxidación de sustancias orgánicas (Domènech et al., 2001), formando compuestos menos tóxicos o mineralizándolos, dando lugar a CO_2 y H_2O (Ali et al., 2018). En la Tabla 1 se listan algunas investigaciones desarrolladas en los últimos años que involucran la degradación de DCF y CBZ con POA. De esta información, puede observarse un reciente gran avance en cuanto a la degradación y mineralización de CBZ y DCF. Si bien, no puede olvidarse que los costos de operación de algunas de estas tecnologías propuestas son aún elevados.

Así mismo, Vogna et al. (2004) estudiaron la degradación de DCF con el sistema UV/ H_2O_2 y ozono (O_3), logrando una degradación completa con los dos procesos y un porcentaje de mineralización de 32 % y 39 %, respectivamente. Por su parte, en la experimentación realizada por Moreira (2015) consiguieron una eliminación completa del DCF en los procesos de ozonización y ozonización fotocatalítica (con radiación UV y dióxido de titanio (TiO_2)) en solo 15 min de tratamiento.

Tabla 1. Degradación de diclofenaco (DCF) y carbamazepina (CBZ) usando procesos de oxidación avanzada (POA) no basados en ultrasonido (US) y el proceso foto-Fenton.

PROCESO	COMPUESTO	CONDICIONES	EFICIENCIA	REF.
Electro-peroxona	CBZ 10 mg L ⁻¹	Celda de electrodos de membrana combinada con celda de cátodo de carbono pH:7	Constantes cinéticas para la degradación (15 min) y mineralización (90 min), (k(min ⁻¹)): 2.36x10 ⁻¹ y 3.92x10 ⁻²	(Yang et al., 2018)
Reactor DBD, Ozonización catalítica.	DCF 50 mg L ⁻¹	DBD: Gas Argón, energía de entrada a 150 W, caudal del gas: 20 L h ⁻¹ pH:5,6 Ozonización: caudal del gas O ₂ 10 L h ⁻¹ , O ₃ :130 mg L ⁻¹ , potencia: 30 W	Degradación en rendimientos energéticos DBD: 1 g k ⁻¹ W ⁻¹ h ⁻¹ Ozonización: 28 g k ⁻¹ W ⁻¹ h ⁻¹ . Mineralización Ozonización: aprox. 40 % DBD: aprox. 70 %	(Hama Aziz et al., 2017)
UV,UV/Fe ^{2+/3+}	CBZ 21.16 M	UV: 3600 mJ cm ⁻² , potencia: 15 W Fe ³⁺ / Fe ²⁺ : 17.91 M pH:3	Degradación UV: 7.5 % UV/Fe ³⁺ :12.7 % UV/Fe ²⁺ :22.1 %	(Ali et al., 2018)
Reactor CTCS radiación solar, solar/ TiO ₂ , solar/H ₂ O ₂	DCF 200 µg L ⁻¹	Radiación solar/ N-TiO ₂ : 434 g de TiO ₂ Luz solar/ H ₂ O ₂ : H ₂ O ₂ :20 mg L ⁻¹	Degradación: Radiación solar:96 %, t _{1/2} :32 min Luz solar/ N-TiO ₂ :100 %, t _{1/2} :25 min Luz solar/ H ₂ O ₂ : 99 %, t _{1/2} :27 min	(Kowalska et al., 2020)
Reactor CTCS radiación solar,solar/ TiO ₂ , solar/H ₂ O ₂	CBZ 200 µg L ⁻¹	Radiación solar/ N-TiO ₂ : 434 g de TiO ₂ Luz solar/ H ₂ O ₂ : H ₂ O ₂ :20 mg L ⁻¹	Degradación: Radiación solar:48 %, t _{1/2} :385 min Luz solar/ N-TiO ₂ : 100 %, t _{1/2} :55 min Luz solar/ H ₂ O ₂ : 82 %, t _{1/2} :77 min	(Kowalska et al., 2020)
Fotocatálisis	DCF 1 mg L ⁻¹	MI-TiO ₂ : Anatasa: 0.4 g L ⁻¹ Lámpara de Xenon de 300 W a 400 nm.	Degradación:89 % Mineralización:17 % Tiempo:10 min	(Bi et al., 2021)

Nota: DBD: Descarga de barrera dieléctrica no térmica, MI: Impresión molecular, CTCS: Colector triangular compuesto solar.

Por otro lado, el proceso Fenton ha sido utilizado también para la remoción de DCF (Bae et al., 2013). Los autores referidos utilizaron pirita para iniciar la reacción Fenton y generar OH^{*}, alcanzando la degradación completa del DCF en 120 s, sin la formación de subproductos tóxicos. Naddeo et al. (2010), por su parte, estudiaron la degradación, mineralización y detoxificación de DCF en agua utilizando ultrasonido (US) a 20 kHz. Los autores observaron que el DCF se degradaba fundamentalmente al reaccionar con los OH^{*}, los cuales se generaban por la implosión que ocurre en las burbujas de cavitación formadas en el US. Los resultados mostraron una degradación completa, pero la mineralización fue tan solo del 12 % en una 1 h. Con respecto a la toxicidad, se evidenció que el sistema de tratamiento implementado fue capaz de reducirla considerablemente pero no eliminarla, debido a la formación de subproductos tóxicos.

Con relación a la CBZ, Ali et al. (2018), utilizaron radiación UV-254 nm y la combinación de UV-254 nm con el reactivo Fenton, la CBZ permaneció casi estable con radiación UV, con una degradación del 7.5 %, sin embargo, al combinar la radiación UV con H₂O₂ y el reactivo Fenton, en condiciones óptimas, se llegó al 90.6 % de degradación. En el estudio reportado por Ghauch et al. (2011) se observó que la degradación de CBZ con ayuda de los mismos agentes oxidantes mencionados anteriormente pero sustituyendo la radiación UV por ondas de US a baja frecuencia, se obtuvo una remoción del 85 % y, aunque se generaron subproductos de degradación, éstos desaparecieron durante el tratamiento por US.

La fotólisis de DCF y CBZ fue investigada bajo condiciones de solo radiación UV y UV/H₂O₂. Se evidenció que, bajo el efecto individual de la radiación, el DCF se degradó después de 8 min, pero la CBZ llegó al 58.2 % de degradación. Sin embargo, con ayuda del UV/H₂O₂ se logró una remoción del 91.2 % de CBZ. Adicionalmente, se observó que el DCF presentó subproductos tóxicos después de la degradación utilizando UV (Alharbi et al., 2017).

En la Tabla 2 se resumen algunos estudios recientes que involucran la degradación de DCF y CBZ utilizando POA diferentes a los listados anteriormente. De la información reportada en la Tabla 2, puede observarse que las remociones de los compuestos objeto de estudio utilizando POA basados en US, y los procesos Fenton y foto-Fenton son bastante altas; si bien, es evidente que la mineralización en la mayoría de los procesos es lenta y mínima.

De esta manera, en este trabajo se pretende combinar procesos donde se hayan encontrado altas tasas de mineralización como es el proceso foto-Fenton, (Bae et al., 2013; Expósito et al., 2018) y aquéllos donde se dan eliminaciones completas de DCF y CBZ en un corto tiempo de reacción, como lo son el US, teniendo en cuenta que para que la reacción Fenton sea posible, se necesita peróxido de hidrógeno (H₂O₂), pudiéndose éste producir en el reactor a través de las ondas de US a cierta frecuencia y potencia (Naddeo et al., 2009; Takahashi et al., 2007).

Tabla 2. Degradación de DCF y CBZ usando POA basados en US y el proceso Fenton y foto-Fenton

PROCESO	COMPUESTO	CONDICIONES	EFICIENCIA	REF.
US/EO	DCF 5–50 μ L ⁻¹	T: 22 °C; pH: 4 t:20 min US: 850 kHz, 120 W EO: 94 W L ⁻¹ , 7,2 V	Remoción DCF 96.8 % No se proporcionan datos de mineralización	(Finkbeiner et al., 2015)
US/UV	CBZ 0.1-0.00625 mM	US+UV: CBZ 0.025 Mm,100 W, 200 kHz, t:60 min UV:2.74x10 ⁻⁷ Einsteins L ⁻¹ s ⁻¹	Remoción completa Mineralización: 10 %	(Y. Rao et al., 2016)
US	DCF 0.040 μ g L ⁻¹	Frecuencia :20 kHz Densidad potencia: 400 W L ⁻¹ pH:3.5	Remoción DCF: 55 % en 1 h Mineralización: 36 % en 40 min	(Naddeo, 2010)
US/FENTON/OR	CBZ 42 μ M	T:21 °C; pH: 3 H ₂ O ₂ =100 μ L Fe:200 mg Frecuencia: 40 kHz t:30 min	Remoción CBZ:90 % No se proporcionan datos de mineralización	(Ghauch et al., 2011)
US/CH	CBZ 32 mg L ⁻¹	Frecuencia: 24 kHz Densidad de potencia: 200 W L ⁻¹ t:180 min	Remoción CBZ: 60 % Mineralización: 20 %	(Braeutigam et al., 2012)
US/EO	CBZ 0.06 mg L ⁻¹	US: Potencia 40 W, frecuencia 520 kHz EO: I: 1 ^a t: 120 min	US+EO: CBZ 99.5 %	(Tran et al., 2017)
FENTON	DCF 10 mg L ⁻¹	UV:254 nm I: 400 W pH:2.8 Fe:14 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ :340 mg L ⁻¹	Mineralización:100 %	(Ravina et al., 2002)
FENTON-PIRITA/FENTON	DCF 0.017 mM	pH:4 Pirita:0.5 Mm Fe:0.5 Mm H ₂ O ₂ : 1 mM	Remoción DCF Pirita /Fenton:100 %, Fenton: 65 % Mineralización pirita/ Fenton: 81 %	(Bae et al., 2013)
US/Zn ^o	DCF	pH:2; Zn ^o : 0.1 g L ⁻¹ US: densidad de potencia: 0.6 W cm ⁻³ ; t: 15 min	Remoción DCF:85 % Mineralización: 72.6 %	(T. Huang et al., 2017)
SOLAR FOTO/FENTON	CBZ 15 mg L ⁻¹	pH:5 Fe ²⁺ : 2.5mg L ⁻¹ /[(COOH) ₂]: 12.1 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ :150 mg L ⁻¹ t: 5 min	Remoción CBZ:100 % Mineralización: 80 %	(Expósito et al., 2018)
FOTO/FENTON	DCF (20 mg L ⁻¹)	pH:3 FeSO ₄ *7 H ₂ O: 10 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ : 2000 mg L ⁻¹ t: 4 min	Remoción DCF: >95 %	(Hong et al., 2020)

Nota: US-Proceso de ultrasonido, EO- Oxidación electroquímica, OR- Agente oxidante, CH-Cavitación hidrodinámica.

1.3. OBJETIVOS

Objetivo general:

- Evaluar la eficiencia en la degradación de diclofenaco (DCF) y carbamazepina (CBZ) en medio acuoso usando procesos de oxidación avanzada basados en cavitación por ultrasonido y el proceso foto-Fenton.

Objetivos específicos:

- Establecer las condiciones óptimas de operación, como la potencia y la concentración de peróxido de hidrógeno y de sal de hierro, en la eliminación de DCF y CBZ usando el sistema combinado ultrasonido/foto-Fenton.
- Determinar la cinética de degradación de DCF y CBZ a mínimo 3 niveles de concentración en medio acuoso bajo condiciones de operación óptimas del sistema combinado ultrasonido/foto-Fenton.
- Identificar algunos subproductos de degradación de DCF y CBZ tras aplicar el sistema combinado ultrasonido/foto-Fenton bajo condiciones de operación óptimas.
- Comparar la eficiencia del sistema combinado ultrasonido/foto-Fenton en la degradación de DCF y CBZ presentes tanto en una matriz sintética como en una matriz real superficial.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

El desarrollo industrial avanza rápidamente generando nuevas sustancias químicas, que podrían llegar a los recursos hídricos, como son los denominados contaminantes emergentes (CE). Los CE abarcan una gran cantidad de compuestos químicos, entre los que se encuentran productos farmacéuticos, agentes tensoactivos, productos de cuidado y aseo personal, aditivos industriales, entre otros, varios de ellos alteran las funciones endocrinas de organismos acuáticos (Gil et al., 2012), aun estando a bajas concentraciones, y que no están regulados en la mayoría de países (García, & Gortáre, 2011; Gil et al., 2012).

Dentro de los CE se encuentran compuestos de tipo farmacológico, que son utilizados para prevenir o tratar enfermedades en animales y humanos. Después de ser consumidos, estos fármacos no son asimilados

completamente por el cuerpo humano o animales, quedando residuos de estos, los cuales son excretados por las heces y la orina. De esta manera, los CE llegan a las plantas de tratamientos de aguas residuales (PTAR). Una vez en la PTAR, las unidades de operación que la componen no van a ser lo suficientemente eficientes como para conseguir su eliminación o degradación, descargándolos a los cuerpos de agua, como se evidencia en la investigación realizada por Botero-Coy et al. (2018), donde se detectó la presencia de fármacos, incluidos el diclofenaco (DCF) y la carbamazepina (CBZ), en efluentes procedentes de PTAR de las ciudades de Bogotá, Medellín y Florencia. Por otro lado, es importante mencionar que aún no existe conciencia sobre los riesgos asociados al consumo desmesurado de medicamentos, así como a su disposición incorrecta. Tal es el caso del estudio llevado a cabo por Zhang y colaboradores, ya que reportan que aproximadamente la mitad de las personas encuestadas que consumen medicamentos no los terminaban, y entre esos individuos, el 63.2 % desechó sus medicamentos en la basura doméstica, el 21.8 % los llevó de vuelta a una farmacia y el 11.5 % le dio una disposición incorrecta al desecharlos por el inodoro, siendo esta una de las fuentes de contaminación del agua por CE (Zhang et al., 2008; Shamsudin et al., 2022).

El DCF es un antiinflamatorio utilizado como analgésico, anti-artrítico y antirreumático (Santibañez, 2014). Cabe destacar que el consumo promedio de DCF es de 1443 toneladas/año en todo el mundo, con mayores consumos en Asia y Europa (Lonappan et al., 2016). Por otro lado, la CBZ es un fármaco anti-epiléptico, siendo el más utilizado para tratar trastornos convulsivos, aliviar la neuralgia y diversos trastornos psiquiátricos. El consumo mundial de CBZ es de aproximadamente 1000 toneladas/año, su uso anual ocupa el segundo lugar entre los medicamentos anti-epilépticos en China (Rao et al., 2016). Por otro lado, en Alemania se consume alrededor de 87 toneladas/año (Tran et al., 2017) y en Canadá, la venta de CBZ está en aproximadamente 28 toneladas/año (Braeutiga et al., 2012). En la Tabla 3 se presentan algunas propiedades fisicoquímicas del DCF y la CBZ, así como la estructura química de cada uno de estos compuestos.

Existen pocas regulaciones a nivel mundial que controlen tanto la producción y consumo de fármacos, como el vertimiento de estos en las aguas residuales. Es importante mencionar que desde hace algunos años estos compuestos están emergiendo como contaminantes de preocupación ambiental (Lonappan et al., 2016), debido a su presencia recurrente en aguas superficiales y potables (Geissen et al., 2015; Griffero et al., 2019; Tejada et al., 2014; Y. Zhang et al., 2008), el impacto ecológico que pueden llegar a tener en organismos acuáticos y el potencial de afectar negativamente la salud pública (Alharbi et al., 2017).

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del diclofenaco (DCF) y la carbamazepina (CBZ). Fuente: (Y. Zhang et al., 2008).

PROPIEDADES	DCF	CBZ
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Peso	296.140 g mol ⁻¹	236.269 g mol ⁻¹
Solubilidad en agua	2.37 mg L ⁻¹ a 25 °C	17.7 mg L ⁻¹ a 25 °C
Presión de vapor	6.14x10 ⁻⁸ mmHg a 25 °C.	1.84x10 ⁻⁷ mmHg a 25 °C.
Aspecto	Polvo blanco	Polvo blanco
Uso	Analgésico, anti-inflamatorio	Analgésico, anti-convulsinante
pKa	4.15	13.9
Log K_{ow}	4.51	2.45

Los CE han sido catalogados como compuestos potencialmente peligrosos de preocupación ambiental debido a la alteración de la calidad de los recursos naturales, y a su afectación sobre la salud de las especies vivas, incluyendo el ser humano, causando alteración endocrina, mutagénesis, carcinogénesis trastornos congénitos, etc. (Ramírez-Malule et al., 2020). Actualmente, muchos investigadores han informado que los CE de tipo farmacéutico producen una amplia gama de efectos sobre los organismos acuáticos. Por ejemplo, De Oliveira, et al. (2016) realizaron pruebas de toxicidad (aguda y crónica) de 4 fármacos (acetaminofén, DCF, clorpromazina y propranolol) en cultivos monoclonales de *Daphnia magna*. Los resultados de exposiciones agudas muestran la siguiente clasificación de toxicidad DCF (EC₅₀ = 123.3 mg L⁻¹) < propranolol (EC₅₀ = 5.531 mg L⁻¹) < acetaminofen (EC₅₀ = 2.831 mg L⁻¹) < clorpromazina (EC₅₀ = 1.805 mg L⁻¹). En cuanto a los resultados de toxicidad crónica, mostraron efectos en la reproducción. Por otro lado, un estudio realizado en peces de agua dulce (*Oryzias latipes*) y en *Daphnia magna* y *Moina macrocopa*, menciona que el IBU causa efectos estadísticamente significativos sobre la supervivencia y reproducción de estos organismos (Han et al., 2010). En general, el reporte de los efectos que causan los CE, ha sido ampliamente reportado en los últimos años (Barra Caracciolo et al., 2015; Ferrari et al., 2003; Green et al., 2004; Li et al., 2011; Pohl et al., 2019; Singh et al., 2019; Vishnu et al., 2021).

Así mismo en los últimos años se han estudiado los efectos toxicológicos de los subproductos de degradación de los CE. Cabe destacar que algunos intermediarios de reacción pueden ser menos tóxicos que el compuesto original; sin embargo, otros compuestos padre se transforman en subproductos más tóxicos, siendo estos dañinos para algunos organismos acuáticos, ocasionando toxicidad aguda o efectos adversos crónicos (Agopcan et al., 2017; Alharbi et al., 2017; Rodríguez-Chueca et al., 2019)

Por otro lado, es importante tener en cuenta que con el desarrollo de las técnicas analíticas se ha comprobado la presencia de CE en los efluentes de los tratamientos biológicos de las PTAR (Gómez et al., 2011; Petkovšek et al., 2013; Ali et al., 2018), indicando que estos procesos no remueven completamente los CE. Incluso otras tecnologías convencionales como la adsorción, precipitación, coagulación y la ósmosis inversa tampoco los remueven (Verma & Haritash, 2019). En este sentido, como alternativa para la eliminación de estos CE se han propuesto a los procesos de oxidación avanzada (POA), que son eficientes para la degradación de compuestos persistentes y bioacumulables (Bagal & Gogate, 2014a).

2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

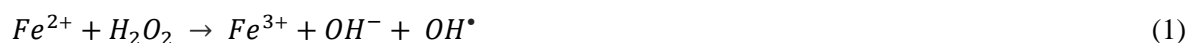
En los procesos de oxidación avanzada (POA) participan especies altamente oxidantes como los radicales libres hidroxilo (OH^{\bullet}) (Domènech et al., 2001). Son varios los mecanismos mediante los cuales se generan los OH^{\bullet} (Gağol et al., 2018), entre ellos se puede mencionar la generación por procesos fotoquímicos y a través de reacciones químicas y sonoquímicas.

Los POA de tipo no fotoquímico utilizan agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el ozono (O_3), o su combinación llamada peroxona, dando lugar al radical libre hidroxilo que, debido a su alto potencial de oxidación de 2.8 V, pueden oxidar la mayoría de los compuestos orgánicos, el reactivo Fenton y el ultrasonido también son tipos de POA no fotoquímico. Los POA tienen el potencial de alterar los grupos funcionales, las propiedades fisicoquímicas y la polaridad de los contaminantes orgánicos objetivo. Además, el comportamiento no selectivo del radical OH^{\bullet} permite una reacción más rápida con distintas especies químicas con constantes de velocidad de reacción en un rango comprendido entre 10^8 y $10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Krishnan et al., 2021).

Los POA se pueden utilizar como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para mejorar la calidad de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Domènech et al., 2001). Adicionalmente, los POA pueden ser utilizados durante los procesos de potabilización de aguas.

2.2.1. Proceso Fenton y foto-Fenton

El reactivo Fenton consiste en la combinación de H_2O_2 y sales de hierro, de modo que el catión ferroso (Fe^{2+}) reacciona con H_2O_2 , resultando en la formación de iones hidróxido y OH^\bullet (Gagol et al., 2018), como se muestra en la Ecuación 1. Posteriormente, el ion férrico (Fe^{3+}) se regenera, pasando a ser Fe^{2+} al reaccionar con el H_2O_2 y/o el $\cdot OOH$, como se muestra en las Ecuaciones 2 y 3, respectivamente (Verma & Haritash, 2019).



El proceso Fenton puede mejorar la producción de OH^\bullet en presencia de luz, por la foto-reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y la fotólisis del H_2O_2 , como se observa en las Ecuaciones 4 y 5 (Verma & Haritash, 2019).



Para que se lleven a cabo estas reacciones, es necesario mantener un pH de la solución alrededor de 3 (particularmente, de 2.8). En un rango menor a este pH, se forma $(Fe(II)H_2O)^{2+}$, que reacciona lentamente con el H_2O_2 y, por lo tanto, produce menor cantidad de OH^\bullet . Por otra parte, a un pH mayor a 4 la velocidad de descomposición decrece debido a la disminución de las especies de hierro libre en la solución, por la formación de complejos de Fe (II), que inhiben la formación de radicales libres y también debido a la precipitación de oxihidróxidos férricos que reducen la generación de Fe^{2+} . Gogate y Pandit (2004) mencionaron en su revisión acerca de tecnologías de oxidación, que una relación óptima de concentración del catalizador y H_2O_2 es de 1:5 peso/peso, siendo un factor de gran importancia para que se produzca una generación eficiente de OH^\bullet ; no obstante, esta relación puede variar dependiendo del contaminante o conjunto de contaminantes y complejidad de la matriz acuosa a tratar, por ejemplo el estudio que realizó Foteinis et al. (2018), basado en POAs con radiación para la degradación de contaminantes emergentes, fue enfocado en la relación óptima de concentración de hierro y H_2O_2 , con respecto al valor de la huella ambiental, el cual encontró una relación de 1:3.4 de Fe^{2+}/H_2O_2 , con irradiación solar. Adicionalmente, la radiación UV permite aumentar el proceso de reciclaje de los iones de hierro involucrados en la reacción Fenton, como se ha indicado anteriormente, dando lugar al aumento de la producción de OH^\bullet y, por tanto, incrementándose la eficiencia del proceso Fenton, el cual pasa a denominarse proceso foto-Fenton.

2.2.2. Proceso de ultrasonido

En el ultrasonido (US) se generan burbujas de cavitación aplicando variaciones de frecuencia e intensidad. Estas burbujas causan cambios físicos y químicos durante su formación, oscilación, crecimiento y colapso, que son capaces de disociar la molécula del agua formando OH^\bullet (Wang et al., 2019). La teoría del “punto caliente” afirma que cuando la burbuja de cavitación colapsa, el punto caliente instantáneo, puede alcanzar una temperatura de 5000 K y una presión de 1000 atm, generado en un espacio muy pequeño dentro y alrededor de la burbuja en un periodo de tiempo muy corto. Una temperatura tan alta puede promover la degradación de la materia orgánica (J. Wang et al., 2019). Por lo tanto, la destrucción de los compuestos orgánicos mediante el proceso de US en el líquido puede ocurrir a través de dos vías: 1) ataque de los OH^\bullet , que puede tener lugar en la burbuja de cavitación, en la interfaz entre la burbuja y el área circundante y en el seno de la solución; o (2) pirolisis dentro o cerca de la burbuja de gas (Gogate & Pandit, 2004) como se muestra en la Figura 1. El mecanismo de degradación que predomina depende de las propiedades del compuesto y del patrón de cavitación e intensidad (Zupanc et al., 2013).

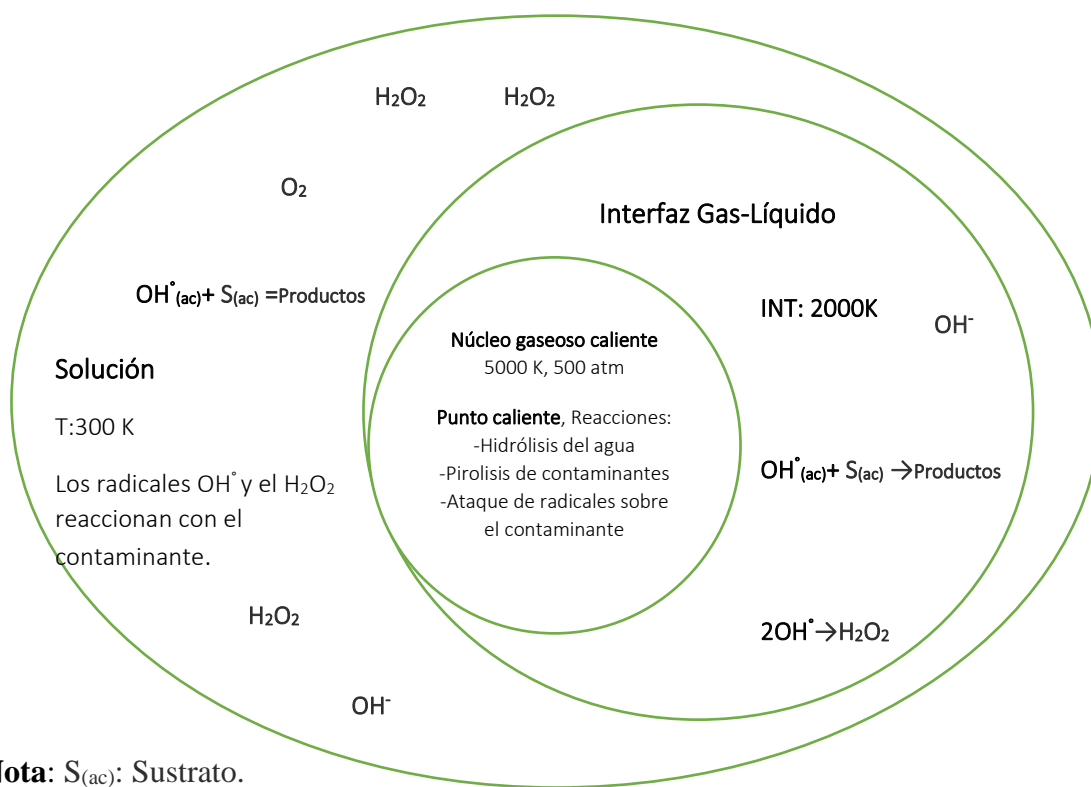


Figura 1. Zonas de reacción en el proceso de cavitación. Fuente: (Gağol et al., 2018).

La potencia y frecuencia del US, la temperatura, el pH y las propiedades fisicoquímicas influyen en la sonodegradación de compuestos orgánicos. Durante la sonicación se producen ondas de ultrasonido, lo cual produce cavitación acústica. Generalmente, el rango de frecuencia utilizada es entre 20 y 520 kHz (Domènech et al., 2001; Krishnan et al., 2021; Miller et al., 2017, Gagol et al., 2018). Por ejemplo, la potencia y frecuencia de US determinan el tamaño de la burbuja (Asgharzadehahmadi et al., 2016; Naddeo et al., 2010). Un aumento de temperatura de la solución aumenta las burbujas de cavitación y, por ende, la generación de OH^{\bullet} . El estado ionizante de la molécula contaminante depende del pH (Krishnan et al., 2021).

Cabe destacar que el uso de US ofrece un método alternativo simple y respetuoso con el ambiente, ya que el proceso de tratamiento es libre de químicos, fácil de operar y no causa contaminación secundaria (Y. Rao et al., 2016).

Adicionalmente, la generación fotoquímica de OH^{\bullet} puede llevarse a cabo por medio de radiación UV, que actúa mediante la interacción con moléculas presentes, tales como el H_2O_2 en el medio tratado, provocando una ruptura en los enlaces químicos y dando lugar a la generación de OH^{\bullet} . Por otro lado, la fotólisis ocurre cuando un fotón es adsorbido por la molécula contaminante, y este fotón contiene una energía mayor que la energía del enlace para así lograr destruirlo (Rodríguez et al., 2008).

En este sentido, según lo mencionado anteriormente acerca del sistema ultrasonido y foto-Fenton (sección 2.2.1), se prevé que la producción de OH^{\bullet} aumente al combinar el sistema de US con el proceso foto-Fenton, de modo que se consigan mayores eficiencias de remoción del contaminante y, por lo tanto, mejores eficiencias del proceso combinado.

3. METODOLOGÍA

3.1. REACTIVOS Y SOLVENTES CROMATOGRÁFICOS

A continuación, se relacionan los reactivos químicos y solventes cromatográficos utilizados en la experimentación.

- Las soluciones para todos los experimentos se prepararon con agua Millipore (18 M Ω), a excepción de los ensayos en agua superficial,
- El diclofenaco ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$), (DCF, >95 %) y carbamazepina ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$), (CBZ, >99 %), obtenidos de Henan Dongtai Pharm y Sigma Aldrich, respectivamente.
- Peróxido de hidrógeno 35 % (H_2O_2), obtenido de Merck (New Jersey, USA).

- Sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (pureza > 99 %), obtenido de Merck (New Jersey, USA).
- Tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (pureza > 99 %), obtenido de Merck (New Jersey, USA).
- Metanol (CH_4O) grado LC/MS (pureza > 99,97 %), proporcionado por Merck (New Jersey, USA).
- Acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) grado HPLC (pureza > 99,9 %), proporcionado por Merck (New Jersey, USA).
- Hexano (C_6H_6) (pureza > 99,9 %), proporcionado por Merck (New Jersey, USA).
- Ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) (pureza > 99,9 %), obtenido de Merck (New Jersey, USA).
- Ácido fórmico (HCOOH) 98-100 %, proporcionado por Merck (New Jersey, USA).
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 4.5 N, preparado a partir de reactivo analítico proporcionado por Panreac Química (Barcelona, España).
- Hidróxido de sodio (NaOH) 2 N, preparado a partir de reactivo analítico, para ajuste de pH. Este reactivo fue obtenido de Merck (New Jersey, USA).
- Cloruro de sodio (NaCl) (pureza > 99,5 %), proporcionado por Merck (New Jersey, USA).
- Helio (He) (pureza > 99,5 %) y Nitrógeno (N_2) (pureza > 99,9 %), proporcionados por Messer (Medellín, Colombia).

3.2. EQUIPOS Y ANÁLISIS

3.2.1. Experimentos de degradación por ultrasonido

Los experimentos de degradación por ultrasonido fueron llevados a cabo en un reactor de ultrasonido (Meinhardt, Alemania) de baja frecuencia, el reactor se muestra en la Figura 2. El reactor puede trabajar a potencias de 10, 20, 30, 40 y 50 W, respectivamente. Cuenta con un vaso de vidrio cilíndrico con una capacidad de 500 mL, el cual se encuentra acoplado a un transductor que genera ondas de ultrasonido a 40 kHz. El vaso del reactor tiene una recirculación de agua para el control de temperatura de la solución o agua a tratar. En los experimentos se utilizó la capacidad completa del reactor (500 mL) y la concentración de los compuestos a degradar fue 1 mg L^{-1} .

Durante los experimentos, fueron extraídas muestras de 0.5 mL a diferentes intervalos de tiempo (0, 5, 15, 30, 60, 90 y 120 min).



Figura 2. Equipo de ultrasonido utilizado en la experimentación (Meinhardt, Alemania).

3.2.2. Experimentos de degradación por foto-Fenton

Los experimentos de degradación por foto-Fenton se llevaron a cabo en el equipo Suntest CPS+ (Atlas Materials, USA), que se muestra en la Figura 3. El equipo está equipado con una lámpara de xenón de 1500 W, la cual simula la irradiación solar ultravioleta en un rango de longitud de onda entre 300 y 800 nm, y con una intensidad de radiación comprendida en el rango de 250-765 W m⁻². El equipo cuenta con un panel de operación que permite controlar la temperatura, ajustar la irradiancia y el tiempo de irradiación. Las muestras se prepararon en Erlenmeyers de 250 mL con tapa, se les adicionó 200 mL de una solución con concentración de 1 mg L⁻¹ del compuesto a degradar, se agregaron diferentes concentraciones de Fe²⁺ y H₂O₂. Después de esto, las muestras se sometieron a radiación solar simulada mediante el equipo, Suntest CPS+. Adicionalmente, la solución se homogenizó con agitación magnética durante todo el experimento y se mantuvo la temperatura constante en 35 °C. La irradiancia utilizada para DCF y CBZ fue 425 W m⁻² y 450 W m⁻², respectivamente. Estos valores se tomaron basados en la irradiancia promedio de Medellín (433 W m⁻²) del año (Rubio-Clemente et al., 2018) y teniendo en cuenta que la irradiancia promedio en Colombia es de un rango de 400 a 500 m⁻² (IDEAM, 2015)

Durante los experimentos, fueron extraídas muestras de 1 mL a diferentes intervalos de tiempo. Para inhibir el efecto del H₂O₂, se adicionó 10 mg L⁻¹ de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) a 1 mg L⁻¹ H₂O₂ para una relación (10:1) de Na₂S₂O₃/H₂O₂ (Keen et al, 2013).



Figura 3. Equipo Suntest CPS+ (Fuente: Atlas Material Testing Technology).

3.2.3. Experimentos de degradación por ultrasonido/foto-Fenton

El equipo de ultrasonido de baja frecuencia (Meinhardt, Alemania), se utilizó para la combinación de US/foto-Fenton. Se utilizó el vaso de 500 mL acoplado al transductor, en el cual se introdujo una lámpara de luz negra de 365 nm de 6 W, ubicada dentro de un tubo de cuarzo al interior del reactor, para generar la radiación UV, como se observa en la Figura 4.



Figura 4. Equipo de ultrasonido Meinhardt acoplado a una lámpara de radiación ultravioleta (UV) de 365 nm.

La temperatura se mantuvo en 25 ± 3 °C, con un sistema de refrigeración alrededor del reactor. Las densidades de potencia ultrasónica que se manejaron fueron 9.3 W L^{-1} , 28.0 W L^{-1} y 46.6 W L^{-1} para una potencia de 10, 30 y 50 W, respectivamente. El volumen de la solución fue 500 mL. Se tomó muestra en diferentes intervalos de tiempo (0, 5, 10, 20, 30 y 45 min) para su debido análisis. El efecto del H_2O_2 también se inhibió con la misma relación del proceso foto-Fenton de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

3.2.4. Cuantificación de diclofenaco y carbamazepina por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

La identificación y cuantificación de DCF y CBZ fue determinada mediante cromatografía en fase reversa utilizando un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) 1100-1200 (Agilent Technologies, USA). Se utilizó una columna Zorbax RP-C18 (3.5 μm , 4.50x150 mm) (Agilent Technologies, USA) como fase estacionaria, tanto para el DCF como para la CBZ. Se utilizó un detector de arreglo de diodos (DAD) modelo G1315B; la elección de la longitud de onda de cada compuesto depende de la máxima absorción en el espectro de adsorción que se puede observar en las Figuras 5 y 6, lo que resulta una longitud de onda de 285.4 y 278.4 para la CBZ y el DCF, respectivamente.

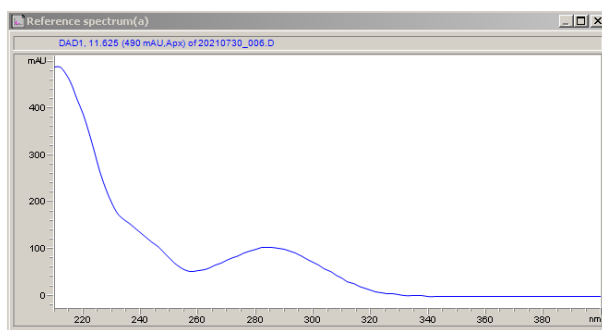


Figura 5. Espectro de la CBZ.

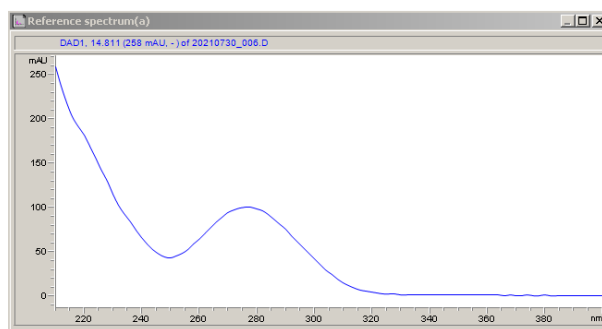


Figura 6. Espectro del DCF.

El espectro proporcionado por el HPLC, inyectando un estándar de 10 mg L^{-1} tanto de CBZ como de DCF, y con el método que se describe posterior a las Figuras de los espectros. La linealidad de la curva fue: 0.05, 0.100, 0.300, 0.600, 0.800, 1.00, 1.20 mg L^{-1} , siendo 0.050 mg L^{-1} el límite de cuantificación.

La fase móvil utilizada fue una mezcla de acetonitrilo y agua desionizada (al 0.1 % (v/v) de ácido acético), a un flujo de 0.80 mL min^{-1} , un volumen de inyección de 20 μL y a una temperatura de la columna de 20

°C. La curva de calibración estuvo en un rango de 0.050 a 1.20 mg L⁻¹ y los coeficientes de linealidad fueron >0.995.

3.2.5. Análisis de carbono orgánico total

Para el análisis de mineralización, se empleó un analizador de carbono orgánico total TOC-L (Shimadzu, Japón) (Figura 7). El método se basa en la inyección de una muestra líquida en un tubo empacado con un catalizador que está a una temperatura ≥ 680 °C, produciéndose una oxidación, formando CO₂, siendo la cantidad de CO₂ resultante medida con un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR, por sus siglas en inglés). La linealidad del método se trabajó en un rango de 0.5-5 mg L⁻¹, con coeficientes de correlación >0.995.



Figura 7. Analizador de carbono orgánico total TOC-L (combustión) (Fuente: Shimadzu).

3.2.6. Análisis de aniones

Para el análisis de aniones se usó un cromatógrafo iónico (Dionex Integrión, Alemania) HPLC (Figura 8), que permite la separación de moléculas basadas en sus propiedades de carga eléctrica.

Se inyecta una muestra de agua en una corriente de eluyente de hidróxido de potasio (KOH) y se pasa a través de una serie de intercambiadores iónicos. Los aniones de interés se separan sobre la base de sus afinidades relativas por el intercambiador de aniones fuertemente básico de baja capacidad. Los aniones separados se dirigen a través de un dispositivo supresor que proporciona una supresión continua de la conductividad del eluyente y mejora la respuesta del analito. En el supresor, los aniones separados se convierten en sus formas ácidas altamente conductoras; por otro lado, la conductividad del eluyente disminuye notablemente. De esta manera, los aniones separados en sus formas ácidas se miden por conductividad y se identifican sobre la base del tiempo de retención en comparación con los estándares. La cuantificación se realiza midiendo el área del pico o la altura del pico (Eaton & Franson, 2005).



Figura 8. Cromatógrafo iónico Dionex Integrion HPIC (Fuente: Thermo Fisher).

3.2.7. Análisis de subproductos de degradación de la carbamazepina

3.2.7.1 Análisis de subproductos de degradación de la carbamazepina con cromatografía de gases (GC) acoplada a espectrometría de masas (MS)

La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) se utiliza cuando los componentes de la mezcla son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400 °C. La muestra es inyectada en una fase móvil, en este caso un gas inerte (generalmente helio (He)). Los distintos componentes que contiene la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra en una columna. La columna está ubicada en el interior de un horno. De esta manera, la velocidad de migración de cada componente dependerá de la afinidad con la fase estacionaria y la fase móvil. Esta diferencia de movilidad causa la separación de los diversos componentes de la muestra, que posteriormente podrían analizarse cuantitativa o cualitativamente mediante un detector. En esta experimentación, el detector utilizado fue un espectrómetro de masas (MS, por sus siglas en inglés), que además de proporcionar un espectro de masas (el cual representa un parámetro relacionado con la abundancia de los distintos fragmentos en función de la relación masa/carga) de cada sustancia identificada, registra las señales particulares de cada compuesto en cromatogramas. Por lo tanto, estas dos técnicas en conjunto (GC-MS) permite la separación de compuestos en mezclas complejas y la identificación de estos (Gutiérrez & Droguet, 2002).

Para el seguimiento de subproductos de degradación de la CBZ, se tomaron muestras de 200 mL en 5 tiempos distintos, y se realizó una extracción líquido-líquido utilizando 5 mL de hexano (C_6H_{14}) y 15 g de cloruro de sodio (NaCl), se mezcló por 30 min a una velocidad de 300 rpm. Al finalizar el ciclo, se extrajeron

2 mL de la parte orgánica, que posteriormente se secaron completamente con N_2 y se reconstituyó con 100 μL de C_6H_{14} .

Las muestras obtenidas se analizaron empleando un cromatógrafo Agilent 7890A (Agilent Technologies, USA) acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5975C (Agilent Technologies, USA) con un inyector multimodo (MMI, por sus siglas en inglés) (Figura 9). La columna utilizada para la separación cromatográfica fue una HP-5 MS (30 m x 0.25 mm x 0,25 μm) de Agilent Technologies. La temperatura inicial del horno se programó a 70 $^{\circ}C$, luego de 1 min se incrementó a 280 $^{\circ}C$ a una velocidad de 10 $^{\circ}C \text{ min}^{-1}$, al llegar a 280 $^{\circ}C$ se mantuvo por 5 min. El flujo de velocidad del gas portador (He) fue constante a 1.0 $mL \text{ min}^{-1}$. La temperatura del inyector y la interfaz fueron mantenidas a 280 $^{\circ}C$ ambas. El espectro de masas se obtuvo por impacto electrónico (EI, por sus siglas en inglés) a 70 eV, empleando el modo de barrido completo (full scan) y un volumen de inyección de 1 μL .



Figura 9. Sistema de cromatografía gaseosa acoplado espectrometría de masas (GC/MS) (Fuente: GDCON).

3.2.7.2. Purificación del subproducto de degradación de la carbamazepina.

En el capítulo 7 se detalla el análisis de subproductos de la CBZ. Los resultados muestran como la CBZ se transforma en otro compuesto a través del tiempo. De esta manera, el análisis que se realizó en esta fase experimental fue la purificación del subproducto formado por HPLC, para un posterior análisis de resonancia magnética nuclear (RMN), para su elucidación.

Se tomaron varias muestras de 200 mL en el minuto 45 de operación del proceso foto-Fenton, donde la concentración del subproducto fue más alta. Posteriormente, se realizó una extracción líquido-líquido con 5 mL de C_6H_{14} y 15 g de NaCl, y se agitó por 30 min a 300 rpm. A continuación, se tomó la fase orgánica y se secó con N_2 . La reconstitución fue con 1 mL de metanol (CH_4O). La muestra tomó un color amarillo, como se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Extracto concentrado obtenido en el minuto 45 del proceso foto-Fenton.

Con el extracto del compuesto concentrado, se procedió a optimizar las condiciones del equipo HPLC series 1100-1200 con detector DAD (sección 3.2.4), para elegir la longitud de onda a la que absorbe el compuesto, y el tiempo de retención en que eluye. Se utilizó una columna Phenomenex Luna 5 u C18(2) 100 A (250 x 4.60 mm de Agilent Technologies). Las condiciones optimizadas fueron las siguientes: velocidad del flujo de 1.20 mL min⁻¹, volumen de inyección de 0,100 mL de muestra, temperatura de 20 °C, longitud de onda de 250 nm. El gradiente de concentración utilizado y las fases móviles se encuentran en la Tabla 4.

Con el tiempo en el que eluye el subproducto de CBZ, se configuró el HPLC, como se muestra en la Figura 11, se desconectó la entrada de la muestra al detector para así recoger la muestra eluida entre 12 y 13 min. De esta manera, se obtuvo el subproducto de CBZ puro diluido en acetonitrilo. Posterior a esto, se secó con N₂ hasta conseguir el compuesto puro que se observa en la Figura 12, para su posterior análisis de RMN.

Tabla 4. Gradiente de concentración utilizado para la purificación del subproducto de CBZ.

Tiempo	Acetonitrilo (%)	Ácido acético 1 % (%)
0	5.0	95
1	5.0	95
10	60	40
11	60	40
12	80	20
13	100	0.0
19	100	0.0
20	5.0	95
25	5.0	95



Figura 11. HPLC acoplado para la purificación del subproducto de CBZ.



Figura 12. Subproducto de la CBZ purificado. Muestra obtenida después de 100 inyecciones.

3.2.7.3. Análisis de resonancia magnética nuclear

El equipo utilizado para el análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) fue un espectrómetro Bruker AVANCE III HD 600 MHz (Alemania). Los análisis de RMN realizados fueron protón (^1H), 8 escaneos en 8 min, Carbono (^{13}C), 1024 escaneos a 60 min, 8 escaneos en 15 min, correlación cuántica única heteronuclear (por sus siglas en inglés, HSQC), 8 escaneos en 56 min y correlación de enlace múltiple heteronuclear (por sus siglas en inglés, HMBC), 8 escaneos en 56 min. Los espectros de RMN fueron analizados para la elucidación del subproducto de CBZ, como se puede observar en el Capítulo 7.

3.2.8. Análisis de subproductos de degradación del diclofenaco con cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) acoplada a espectrometría de masas en alta resolución en tándem (Q/TOF)

Se utilizó un equipo HPLC Dionex (Thermo Fisher Scientific, USA), acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución en tándem, el cual presenta dos analizadores conectados en serie (cuadrupolo, tiempo de

vuelo), separados por una celda de colisión. De esta manera, el sistema utilizado fue espectrometría de masas de tiempo de vuelo ortogonal de cuadrupolo híbrido (qTOF/MS) (qTOF Impact Bruker, Alemania) (Figura 13).

Los componentes separados en el HPLC ingresan inmersos en una solución ácida o básica a una fuente de ionización por electrospray (ESI, por sus siglas en inglés), en donde las moléculas se ionizan positiva o negativamente a través de una corriente de nitrógeno que volatiliza el solvente. De esta manera, las moléculas entran al primer analizador de masas, un cuadrupolo, que está compuesto por 4 varillas eléctricas paralelas. Si se aplica cierta corriente eléctrica, se genera un campo magnético, y al variar la frecuencia de la corriente eléctrica el campo se cierra o se abre permitiendo el paso exclusivo de un ion molecular. Así, se realiza un barrido de frecuencias para que el equipo filtre las moléculas una a una y entren a una celda de colisión, en donde el ion se fragmenta. Una vez los iones están fragmentados entran al segundo analizador de tiempo de vuelo (TOF, por sus siglas en inglés) para que estos iones se separen. Este sistema se basa en el vuelo libre de las moléculas ionizadas en un tubo de 1 a 2 m de longitud. Antes de llegar al detector, los iones se separan de acuerdo a sus relaciones de m/z , de manera que los iones más livianos reciben una mayor aceleración. Finalmente, llegan al detector, proporcionando un perfil de fragmentación de cada molécula (El-Aneed, Cohen, & Banoub, 2009).

Los compuestos fueron separados usando una columna Zorbax C18 (2,1 X 100 mm, 2,7 μm de Agilent Technologies, USA). El volumen de inyección fue 0,020 mL y el gradiente binario estaba compuesto por (A) ácido fórmico al 0.1 % en agua Milli Q y (B) acetonitrilo, con un flujo de velocidad de 0.400 mL min^{-1} . El gradiente utilizado fue (% B): 0,01 min (10 %), 5 min (20 %), 15 min (30

%), 23 min (30 %), 28.1 min (45 %), 33 min (45 %), 40 min (90 %), 41 min (10 %), 43 min (10 %), y al minuto 45 se detuvo la corrida (Alharbi et al., 2017). El sistema Q-TOF estaba equipado con una fuente de ESI, que operó en modo iónico positivo con las siguientes configuraciones: un voltaje en el capilar de 4500 V, desplazamiento final de la placa -500 V, una presión de 2,0 bar en el nebulizador (N_2), temperatura del bloque de calor de 200 $^{\circ}\text{C}$ y velocidad de flujo del gas nebulizador 9.0 L min^{-1} . El análisis se llevó a cabo en modo full scan, en el rango de masa m/z de 100- 2000 Da. El análisis se realizó en modo perfil con los siguientes parámetros de transferencia: embudo 1 RF de 200 Vpp y multipolar RF de 800 Vpp. Finalmente, con el perfil de fragmentación arrojado por el equipo, se analizaron los subproductos de degradación de DCF mediante el software Compass Data Analysis.



Figura 13. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) Dionex acoplado a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo cuadrupolo (Q/TOF). (Fuente: Direct Industry,USA).

3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se evaluó el efecto de parámetros significativos que influyen en la degradación de cada compuesto. Para ello, se empleó la metodología de superficie respuesta basada en un diseño experimental central compuesto (CCD, por sus siglas en inglés) centrado en las caras, incluyendo 3 puntos al centro. Cabe destacar que esta metodología es útil en el modelado y análisis de problemas en los que una respuesta de interés está influenciada por diversas variables y el objetivo es optimizar esta respuesta (Montgomery, 2017), en el caso de este estudio maximizar la respuesta. De esta manera, para cada POA objeto de estudio se seleccionaron los factores más influyentes en la degradación de los compuestos de interés (CBZ y DCF). Esta selección se realizó según la revisión de la literatura y el tipo de reactor a utilizar.

Para el US, que opera a una frecuencia única de 40 kHz, los parámetros evaluados fueron el pH de la solución y la intensidad de potencia. Cada parámetro seleccionado se evaluó a 3 niveles, lo que lleva a un total de 11 experimentos por cada compuesto estudiado. Cada experimento se realizó en un tiempo de 120 min. En la Tabla 5 se presentan las condiciones evaluadas con sus niveles durante el proceso de optimización de DCF y CBZ por el proceso US, las cuales fueron las mismas para ambos compuestos.

Tabla 5. Condiciones experimentales para el proceso de US.

Proceso de ultrasonido (US)	
Variable 1	Variable 2
Intensidad de potencia (W)	pH
10	3.0
30	7.0
50	11

En los experimentos en los que se empleó el proceso foto-Fenton, se evaluaron la concentración inicial de Fe^{2+} y de H_2O_2 , cada uno de ellos en 3 niveles de concentración, para un total de 11 experimentos. La elección de las concentraciones de ambos parámetros evaluados se realizó a partir de ensayos preliminares utilizando concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 reportadas en la literatura y ajustadas al reactor utilizado y a la respuesta obtenida. Cada experimento se realizó en un tiempo de tratamiento de 15 min. Los niveles seleccionados para cada variable se presentan en la Tabla 6.

Por otro lado, en los experimentos, en donde se empleó el POA combinado US/ foto-Fenton, los parámetros evaluados fueron la intensidad de potencia del US y la concentración de H_2O_2 y Fe^{2+} . Para ello, se utilizó también un CCD centrado en las caras con 3 puntos al centro, el cual consistió en 17 experimentos que fueron corridos aleatoriamente en un tiempo de 30 min. En la Tabla 7 se presentan los niveles de los parámetros seleccionados para la optimización del POA US/foto-Fenton.

Tabla 6. Condiciones experimentales para el proceso foto-Fenton.

Proceso foto-Fenton				
Compuesto	Variable	Niveles experimentales		
		Bajo	Medio	Alto
Carbamazepina (CBZ)	Fe^{2+} (mg L^{-1})	0.05	0.10	0.15
	H_2O_2 (mg L^{-1})	0.25	0.50	0.75
Diclofenaco (DCF)	Fe^{2+} (mg L^{-1})	0.1	0.15	0.20
	H_2O_2 (mg L^{-1})	0.50	0.75	1.0

Tabla 7. Condiciones experimentales para el proceso US/foto-Fenton.

Proceso US/foto-Fenton				
Compuesto	Variable	Niveles experimentales		
		Bajo	Medio	Alto
Carbamazepina (CBZ)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	0.05	0.10	0.15
	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	0.25	0.50	0.75
	Potencia (W)	10	30	50
Diclofenaco (DCF)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	0.1	0.15	0.20
	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	0.50	0.75	1.0
	Potencia (W)	10	30	50

Para los procesos foto-Fenton y US/foto-Fenton, el pH de la solución se mantuvo en un valor de 3.0 con el fin de evitar la precipitación de los iones Fe²⁺ y Fe³⁺, y fomentar su reacción con el agente oxidante y, por lo tanto, favorecer la generación de OH[•], responsable de la oxidación de los contaminantes (Bagal & Gogate, 2014b). Cada ensayo experimental se realizó por triplicado para la obtención de datos más confiables.

Finalmente, se realizó un análisis de los resultados obtenidos de los procesos US, foto-Fenton y US/foto-Fenton a través del software Statgraphics Centurion XVI (Statpoint, USA). Adicionalmente, se utilizó la metodología superficie de respuesta, como se ha indicado anteriormente, con el fin de obtener la región óptima de operación de los parámetros evaluados en cada uno de los POA estudiados que permitiera la maximización de la remoción de CBZ y DCF. La verificación de los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia se realizaron a través del Software RStudio versión 3.6.3. Cabe destacar, que se realizaron ensayos de control para cada uno de los contaminantes objeto de estudio con el fin de evaluar el efecto individual de las diferentes variables o factores involucrados en cada sistema de oxidación (concentración de sal de hierro, concentración de H₂O₂, pH de la solución y potencia), evitando llegar a conclusiones erróneas sobre la eficiencia de los POA estudiados.

Después de encontrar las condiciones óptimas de cada POA estudiado, se expuso cada proceso por un mayor tiempo para evaluar el grado de mineralización de cada uno de los contaminantes de interés, así como algunos de los intermediarios de reacción generados durante la remoción del DCF y CBZ. Además, se evaluó la cinética de degradación, con la función Solver de Microsoft Excel, con 4 concentraciones diferentes de los contaminantes objeto de estudio por cada POA mencionado anteriormente.

La concentración de cada CE objeto de estudio durante el proceso de optimización fue 1 mg L⁻¹ en 500 mL, para cada uno de los CE, que se preparó a partir de una solución madre de 20 mg L⁻¹ de DCF sódico al 99.5 % y CBZ al 99.5 % en agua desionizada. Cada una de estas soluciones madre se dejaron agitando el tiempo

necesario para la dilución completa del contaminante de interés y se mantuvieron en refrigeración a 5 °C en un frasco ámbar. La elección de esta concentración considerablemente alta respecto de las que se encuentran típicamente en las aguas es debido a la determinación precisa de concentraciones y subproductos de DCF y CBZ con las técnicas analíticas empleadas en este trabajo.

Para la evaluación de la cinética de reacción asociada a los procesos de degradación de DCF y CBZ, las concentraciones evaluadas fueron 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 mg L⁻¹ para ambos contaminantes. Los resultados obtenidos se presentan en los capítulos 4, 5, 6 y 7.

4. REMOCIÓN DE DICLOFENACO A TRAVÉS DEL PROCESO ULTRASONIDO Y ULTRASONIDO/FOTO-FENTON.

4.1. RESUMEN

Se estudió la degradación de 1 mg L⁻¹ de diclofenaco (DCF) por ultrasonido (US) y US/foto-Fenton a una frecuencia de 40 kHz. Se optimizaron las condiciones de operación de cada proceso de oxidación avanzado (POA) y se evaluó la influencia de cada uno de los factores evaluados, como el pH, la densidad de potencia, la concentración de peróxido de hidrogeno (H₂O₂) y la concentración de ion ferroso (Fe²⁺). Para evaluar la cinética de degradación del contaminante objeto de estudio, se ajustaron dos modelos específicos para el US, que proponen que la reacción ocurre en la interfaz de la burbuja y en el seno de la solución. Bajo condiciones de operación óptimas de los procesos evaluados, se analizó la degradación de DCF en agua superficial, así como la influencia de la matriz en la disminución del rendimiento de degradación de este.

4.2. INTRODUCCIÓN

El DCF (2-(2(-,6-diclorofenilamino) fenol) ácido acético) es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo (Vieno & Sillanpää, 2014). El DCF se considera un “contaminante de preocupación emergente” (CE), debido a que no se encuentra regulado, a lo que se suma su amplio consumo en el mundo dada su efectividad para aliviar dolores y reducir inflamaciones causadas por la artritis reumatoide, la osteoartritis y dolores abdominales, entre otras enfermedades. (Singh et al., 2019).

Después de que este tipo de fármacos son consumidos, estos no son asimilados completamente por el cuerpo humano o animales, quedando residuos de estos, los cuales son excretados por las heces y la orina. En el caso del DCF, la mayor parte se metaboliza en el cuerpo y solo < 1 % de la dosis administrada por vía oral se excreta en su forma original (Vieno & Sillanpää, 2014). De esta manera, los CE llegan a las plantas de

tratamientos de aguas residuales (PTAR). Una vez en la PTAR, las unidades de operación que la componen no van a ser lo suficientemente eficientes como para conseguir su eliminación o degradación, descargándolos a los cuerpos de agua (Botero-Coy et al., 2018; Y. Zhang et al., 2008). Por otro lado, es importante mencionar que aún no existe conciencia sobre los riesgos asociados al consumo desmesurado de medicamentos, y esto implica mayores concentraciones de fármacos en el medio acuático, así como los relacionados a su disposición incorrecta (Krishnan et al., 2021; Yan Li et al., 2019).

Los estudios sobre la ocurrencia del DCF en diferentes cuerpos de aguas cada día aumentan (Geissen et al., 2015; Griffero et al., 2019; Tejada et al., 2014; Y. Zhang et al., 2008), y con esto la importancia de estudios sobre el impacto ecológico que este fármaco puede llegar a tener en organismos acuáticos y el potencial de afectar negativamente la salud pública (Alharbi et al., 2017). De esta manera diferentes investigaciones muestran los efectos adversos causados por el DCF en peces que habitan diferentes medios acuáticos, incluyendo daños en los tejidos del hígado, degeneración de las células, reducción del contenido de glucógeno y peroxidación lipídica. Así mismo, concentraciones muy bajas de este contaminante podrían causar efectos crónicos durante largas exposiciones (Ferrari et al., 2003; Praskova et al., 2014; Vieno & Sillanpää, 2014; Praskova et al., 2011; Singh et al., 2019). Por esta razón, en el año 2015, el DCF fue incluido en la lista de vigilancia de la Decisión de la UE 2015/495 (Bernal, et al., 2019) con el fin de realizar un seguimiento detallado sobre los efectos que este CE podría causar en el medio.

Una alternativa de tratamiento para los CE son los procesos de oxidación avanzada (POA), que permiten la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos en diferentes matrices de aguas. Los POA se basan en la generación de especies altamente reactivas, como son los radicales libres hidroxilo (OH^{\bullet}), capaces de oxidar diferentes compuestos orgánicos, obteniendo dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y otras especies inorgánicas. Estos POA incluyen tecnologías basadas en radiación ultravioleta (UV) o visible (VIS), el reactivo Fenton y la cavitación (acústica e hidrodinámica), entre otras (Ali et al., 2018; Arvaniti et al., 2020; Zupanc et al., 2013).

La irradiación por US es un POA prometedor ya que es un método alternativo simple y respetuoso con el ambiente. Adicionalmente, el proceso de tratamiento es libre de químicos, fácil de operar y no causa contaminación secundaria (Y. Rao et al., 2016). Cuando un líquido es sonicado; es decir, difunden a través de él las ondas de ultrasonido, se crean ciclos de altas y bajas presiones que dan lugar a la formación de las denominadas burbujas de cavitación. Estas burbujas crecen y en pocos microsegundos ocurre su implosión, la cual genera puntos calientes de extrema temperatura y presión. Es así como el agua se disocia y forma los OH^{\bullet} , responsables de la degradación de compuestos orgánicos presentes en las aguas (Arvaniti et al.,

2020; Chiha et al., 2011). Otro POA conocido por ser de gran eficiencia y de bajo costo de operación es el proceso foto-Fenton, el cual genera los OH^{*} por descomposición catalítica del H₂O₂ con Fe²⁺ bajo radiación UV o VIS. Cabe destacar que el acoplamiento de la radiación UV con el proceso Fenton, mejora la generación de OH^{*}. Además, permite utilizar una menor cantidad de catalizador y acelera la reacción de Fenton (Expósito et al., 2018; Hong et al., 2020).

En este sentido, este estudio investiga el efecto de varias condiciones de operación para el proceso US y el proceso combinado US/foto-Fenton que influyen en la degradación de DCF, como la potencia del US, el pH de la solución y las concentraciones de Fe²⁺ y H₂O₂. Además, se evaluó el efecto de la concentración inicial de DCF en la capacidad de oxidación de los POA estudiados, mediante el análisis de la cinética de sonodegradación. Finalmente, con fines de extrapolación de los resultados obtenidos a mayor escala, se evaluó la capacidad de degradación del sistema de DCF en una matriz real bajo condiciones de operación óptimas.

4.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEGRADACIÓN DE DCF EMPLEANDO EL PROCESO US Y EL SISTEMA COMBINADO US/FOTO-FENTON

En la metodología se estableció un diseño central compuesto (CDD) con 3 puntos al centro, con el objetivo de determinar la influencia del pH y la densidad de potencia en la remoción de DCF a través del proceso de US. Adicionalmente, para el sistema US/foto-Fenton se analizó la influencia de la concentración de H₂O₂, la concentración de Fe²⁺ y la potencia de US. En las Tablas 8 y 9 se observan los experimentos que se realizaron, con sus resultados correspondientes al porcentaje de remoción de DCF, en un tiempo de 120 min y 30 min de tratamiento, para cada ensayo realizado para el US y US/foto-Fenton, respectivamente. Para correlacionar la respuesta seleccionada con las variables de los POA evaluados, se utilizó un modelo de regresión polinomial cuadrática, expresado en la Ecuación 6.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^2(\beta_i x_i) + \sum_{i=1}^2(\beta_{ii} x_{ii}^2) + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1, i < j}^2(\beta_{ij} x_{ij}) + \varepsilon \quad (6)$$

Donde y es la respuesta estimada por el modelo (remoción de DCF, expresada en (%)); β_0 es la intersección; β_i , β_{ii} y β_{ij} son los coeficientes de regresión lineal, cuadrática y de interacción, respectivamente; x_i representa los niveles de las variable independientes y ε representa el error experimental (Rubio-Clemente et al., 2019).

Adicionalmente, se realizó un análisis de varianza (ANOVA), el cual es una herramienta estadística que da a conocer la significancia de cada término considerado en el modelo. De esta manera, los valores altos de razón F y los valores bajos de P (valor-P) indican la importancia de cada término en el modelo de regresión

construido, considerando que los coeficientes con valores-P < 0.05 son estadísticamente significativos para un nivel de significancia del 5 %.

Tabla 8. Diseño experimental para la remoción de DCF empleando US. $[\text{DCF}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 120 min.

Ensayo	pH	Intensidad de potencia (W)	Porcentaje de remoción de DCF (%)	Desviación Estándar (%)
1	11	50	56.9	3.2
2	3	50	70.3	4.3
3	7	10	14.0	1.6
4	7	30	43.2	0.3
5	3	10	24.3	3.7
6	11	10	12.3	1.0
7	11	30	36.3	4.4
8	7	50	63.5	3.2
9	3	30	45.0	5.5
10	7	30	41.2	2.5
11	7	30	37.1	2.5

Tabla 9. Diseño experimental para la degradación de DCF empleando el proceso US/foto-Fenton. ($[\text{DCF}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción= 30 min)

Ensayo	Intensidad de potencia (W)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L ⁻¹)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L ⁻¹)	Porcentaje de degradación de DCF (%)	Desviación estándar (%)
1	30	0.75	0.15	58.7	1.56
2	10	0.50	0.10	31.0	2.92
3	50	0.50	0.10	55.2	2.60
4	10	0.50	0.20	28.7	1.99
5	50	0.50	0.20	66.1	3.11
6	10	1.00	0.10	42.7	3.95
7	50	1.00	0.10	60.4	1.69
8	10	1.00	0.20	60.5	1.27
9	30	0.75	0.15	49.5	3.74
10	50	1.00	0.20	74.4	1.61
11	10	0.75	0.15	32.5	0.15
12	50	0.75	0.15	58.3	3.81
13	30	0.75	0.10	24.2	2.18
14	30	0.75	0.20	61.6	4.79
15	30	0.50	0.15	43.8	1.72
16	30	1.00	0.15	55.6	2.50
17	30	0.75	0.15	50.5	2.75

Los resultados de la prueba ANOVA para el proceso US (Tabla 10) muestran que los parámetros estadísticamente significativos (valor-P < 0.05) son el pH y la potencia, evaluados individualmente. Para el

proceso US/foto-Fenton (Tabla 11). los parámetros estadísticamente significativos son la potencia, la concentración de Fe^{2+} y la concentración de H_2O_2 .

Tabla 10. Análisis de varianza (ANOVA) para el proceso US ($[\text{DCF}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$, frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 120 min; pH = 3,7,11; potencia= 10, 60, 50 W).

Fuente	Razón-F	Valor-P
A: pH	44.50	0.0011
B: Potencia (W)	636.10	0.0000
AA	1.86	0.2313
AB	0.09	0.7731
BB	1.05	0.3523

Tabla 11. ANOVA para el proceso US/foto-Fenton. ($[\text{DCF}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 30 min; potencia = 10, 30, 50 W; $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.50, 0.75, 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe}^{2+} = 0.10, 0.15, 0.20 \text{ mg L}^{-1}$)

Fuente	Razón-F	Valor-P
A: Potencia (W)	21.49	0.0012
B: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	6.57	0.0305
C: $[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})	17.80	0.0022
AA	0.42	0.5320
AB	0.74	0.4125
BB	1.10	0.3214
CC	0.33	0.5787

Los datos experimentales y el análisis de las superficies respuesta da como resultado un modelo polinómico, en donde se relaciona el porcentaje de remoción con los parámetros experimentales y sus interacciones significativas. De esta manera, los modelos fueron obtenidos por medio del software estadístico Statgraphics Centurion XVI y se representan a través de las Ecuaciones 7 y 8. para el proceso US y US/foto-Fenton. respectivamente.

$$\% \text{Remoción DCF US: } 17.924 - 3.11146 \text{ A} + 1.41619 \text{ B} + 0.12125 \text{ A}^2 - 0.0043125 \text{ AB} - 0.00365 \text{ B}^2 \quad (7)$$

Donde A y B corresponden al pH e intensidad de potencia aplicados. respectivamente.

$$\% \text{Remoción DCF US/foto - Fenton} = 4.04068 - +0.0405817 \text{ A} - 70.6268 \text{ B} + 471.563 \text{ C} + 0.00679243 \text{ A}^2 - 0.41575 \text{ BA} + 70.1915 \text{ B}^2 - 963.211 \text{ C}^2 \quad (8)$$

Donde A, B y C corresponden a potencia, concentración de H₂O₂ y concentración de Fe²⁺ aplicados, respectivamente.

Los modelos se ajustaron para que el valor del coeficiente de correlación (R²), fuera el valor más alto. Así, se obtuvo un R² de 0.9927 (Ecuación 7) y 0.8448 (Ecuación 8), lo cual indica la variabilidad en la eficiencia de remoción de DCF que explica el modelo ajustado. Se ha sugerido que para un buen ajuste de un modelo, el R² debería ser mínimo del 80%. (Amani-ghadim et al., 2013).

Por otro lado, se aplicaron 3 pruebas estadísticas, mediante el Software RStudio, para verificar si el modelo desarrollado cumple con los supuestos de distribución normal, homocedasticidad constante e independencia de los residuales. En la Tabla 12, se pueden observar los resultados arrojados de las tres pruebas estadísticas realizadas (Shapiro-Wilk, Durbin Watson y Barlett). Los valores obtenidos del valor-P asociados a cada una de las pruebas son mayores a 0.05, lo que indica que los datos obtenidos proceden de una distribución normal. Adicionalmente, se observa que las varianzas no presentan diferencias significativas y que no hay correlación entre los resultados; es decir, el modelo de regresión construido es independiente. Por lo tanto, los modelos para US y US/foto-Fenton obtenidos son adecuados y son capaces de predecir el porcentaje de remoción del DCF.

Tabla 12. Validación de los supuestos de los modelos de regresión obtenidos.

	Supuesto de normalidad	Supuesto de homocedasticidad	Supuesto de independencia
Proceso avanzado de oxidación	Valor-P		
	Shapiro-Wilk	Durbin-Watson	Barlett
Ultrasonido (US)	0.9045	0.9588	Potencia: 0.5598 pH:0.1578
US/foto-Fenton	0.3551	0.6777	[H ₂ O ₂]: 0.07046 [Fe ²⁺]: 0.4437 Potencia: 0.134

Una visión más gráfica sobre el efecto de los parámetros que se consideraron en el modelo se observa en las Figuras 14a y 14b, y 15a y 15b para el proceso US y US/foto-Fenton, respectivamente, en donde se ilustran los efectos principales y el diagrama de Pareto. Cabe destacar que el diagrama de Pareto representa la magnitud y significancia del efecto de cada parámetro evaluado y la interacción entre ellos, sobre la variable respuesta (Rubio-Clemente et al., 2019), que en este caso es el porcentaje de remoción del contaminante objeto de estudio. En este tipo de diagrama se observa una línea de referencia (línea vertical sobre el diagrama), de modo que cualquier efecto que sobrepase esta línea es significativo. Los signos + y – representan efectos positivos y negativos, respectivamente (Giraldo et al., 2010). Por ejemplo, en la Figura

14b, el gráfico muestra que el porcentaje de remoción de DCF aumenta en los niveles altos del rango de intensidades de potencia evaluados; mientras que ocurre un efecto negativo con el pH, lo que indica que a bajos niveles de pH, aumenta la degradación. Para la Figura 15, se observa que las concentraciones del agente oxidante (H_2O_2) y catalizador (Fe^{2+}), así como la potencia aplicada, tienen una influencia positiva en la remoción de DCF; es decir, la eliminación de DCF en el sistema de oxidación aumenta cuando estos factores se encuentran en el nivel más alto.

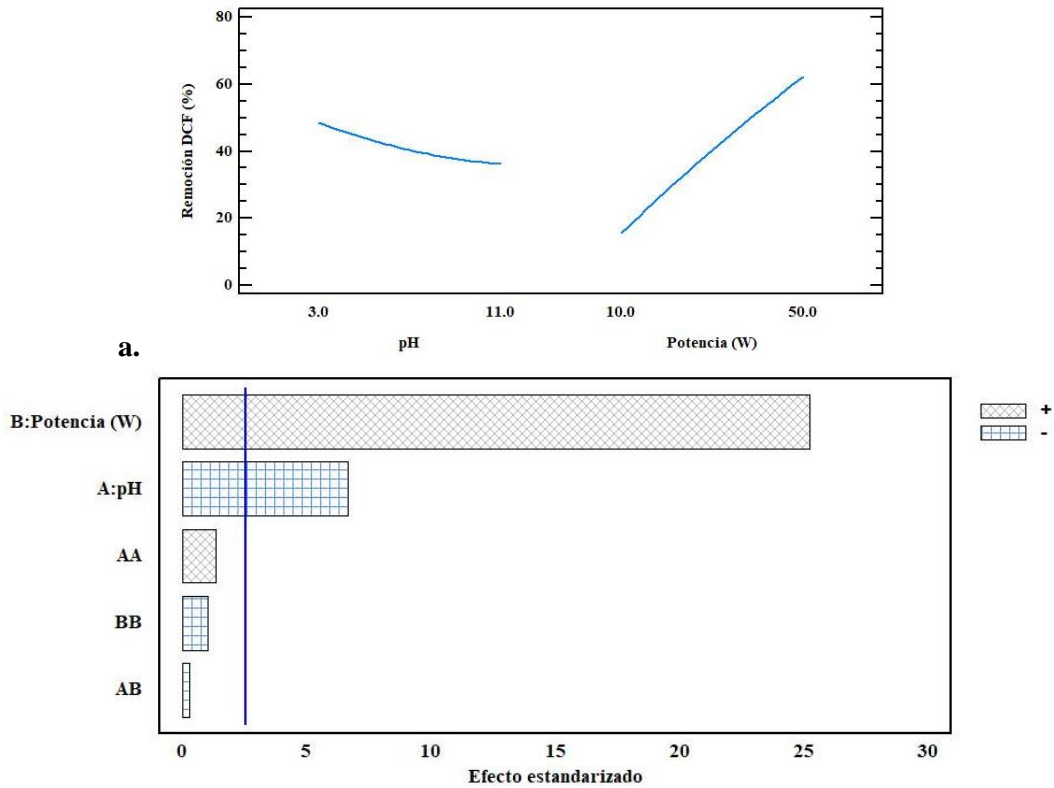


Figura 14. Gráfico de efectos principales (a) y diagrama de Pareto (b) para el modelo de regresión que describe la remoción de DCF (%) empleando ultrasonido (US) ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 120 min; pH = 3,7,11; potencia = 10, 30, 50 W).

Los gráficos de superficie respuesta obtenidos del modelo de regresión construido (Ecuaciones 7 y 8) se pueden apreciar en las Figuras 16 y 17a, 17b y 17c, en las que se observa que los valores óptimos para el proceso US se encuentran cuando se trabaja a mayor potencia y menor pH, considerando el dominio experimental estudiado. Los valores óptimos para el proceso US/foto-Fenton se encuentran en el nivel más alto de los parámetros evaluados.

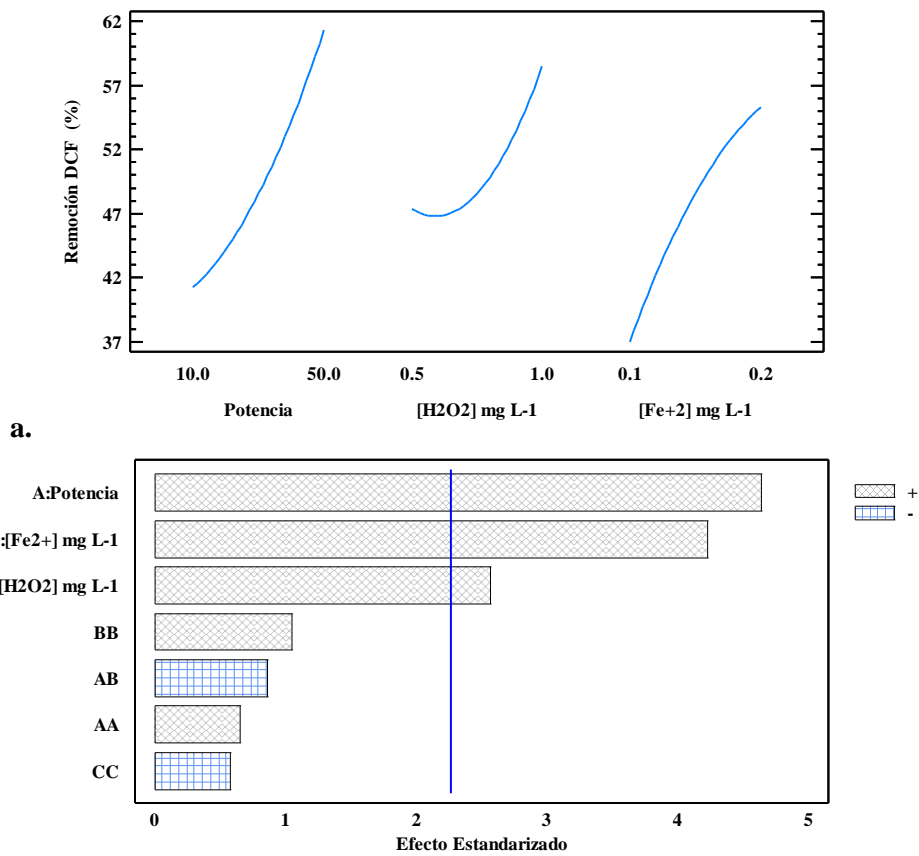


Figura 15. Gráfico de efectos principales (a) y diagrama de Pareto (b) para el modelo de regresión que describe la remoción de DCF (%) empleando el proceso US/ foto-Fenton ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 30 min; potencia = 10,30,50 W; $H_2O_2 = 0.50, 0.75, 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+} = 0.10, 0.15, 0.20 \text{ mg L}^{-1}$).

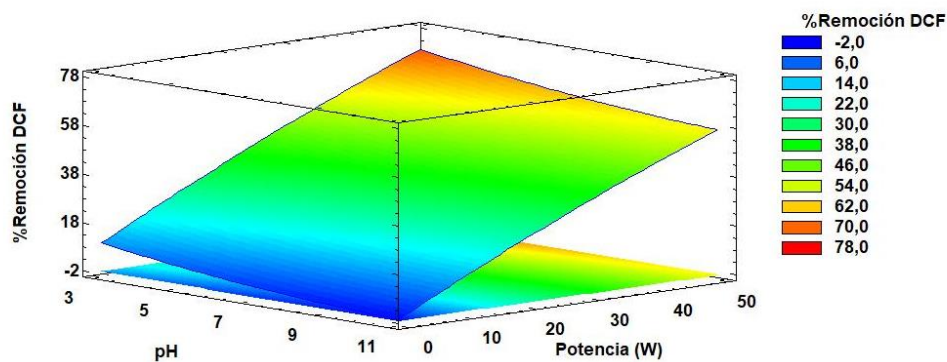
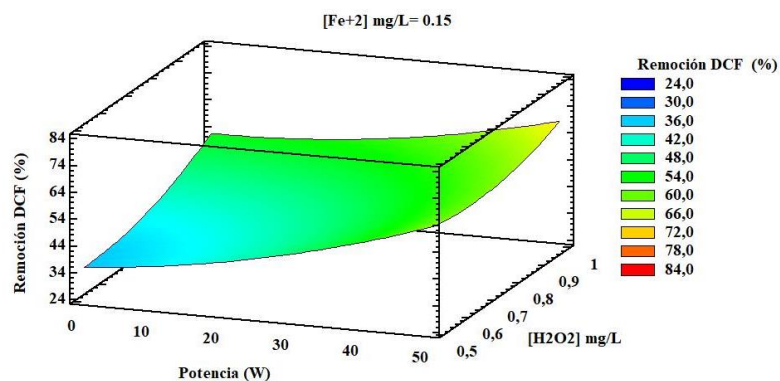
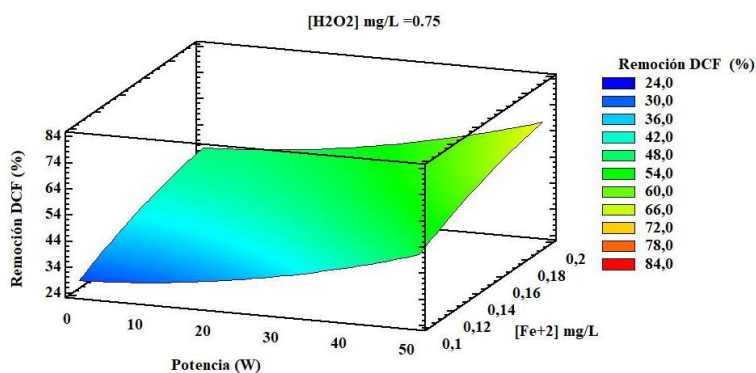


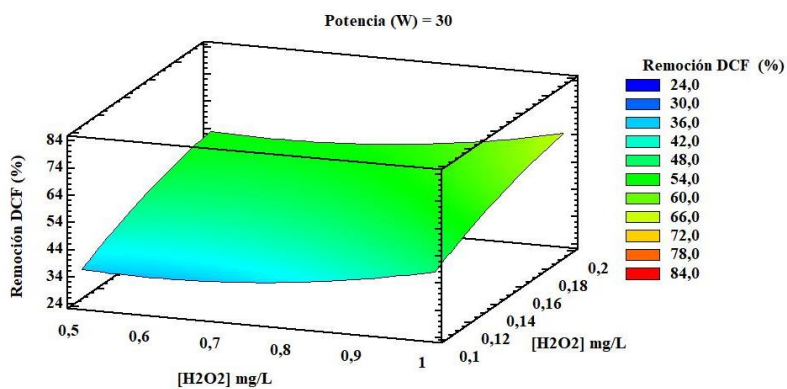
Figura 16. Gráfico de superficie respuesta estimada para la remoción de DCF empleando US ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 120 min; pH = 3, 7, 11; potencia = 10, 60, 50 W).



a.



b.



c.

Figura 17. Gráfico de superficie respuesta estimada para la remoción de DCF empleando US/foto-Fenton
a. Bajo concentración de Fe^{2+} constante (0.150 m L^{-1}). **b.** Bajo H_2O_2 constante (0.750 m L^{-1}) **c.** Potencia constante (30 W) ($[\text{DCF}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz ; tiempo de reacción = 30 min).

Finalmente, las condiciones óptimas de operación de los POA estudiados, para los modelos estimados se pueden observar en la Tabla 13.

Tabla 13. Condiciones óptimas de operación y porcentaje de remoción estimado de DCF con los modelos experimentales obtenidos.

Proceso	Factor	Valor óptimo	Remoción del DCF estimado (%)	Remoción del DCF experimental (%)	Error estimado (%)
Ultrasonido (US)	Potencia (W)	50	70.71	70.40	0.44
	pH	3.0			
US/foto-Fenton	Potencia (W)	50	75.87	74.40	1.94
	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	0.2			
	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	1.0			

4.4. PARAMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ULTRASONIDO

4.4.1. Efecto de la potencia

La potencia de US es un parámetro de operación necesario que determina el rendimiento de la sonólisis (Rao et al., 2016), que se define como la cantidad de potencia disipada en el fluido por unidad de área de superficie de irradiación y afecta el número, tamaño y vida útil de las burbujas de cavitación en medio acuoso (Asgharzadehahmadi et al., 2016). La energía de ultrasonido disipada en la solución se estimó mediante el método calorimétrico basado en la Ecuación 9. Para cada valor de potencia nominal elegida (10, 30 y 50 W), se registró el cambio de temperatura (T) sobre el intervalo del tiempo (t). Se procesaron 500 mL de solución, para el cálculo de la densidad de potencia.

$$\text{Potencia acustica disipada (W)} = \frac{dT}{dt} \times C_p \times M \quad (9)$$

$$\text{Densidad de potencia (W/L)} = \frac{W}{\text{Litros de solución}} \quad (9b)$$

Donde C_p es el calor específico del agua (4200 J kg⁻¹ °C⁻¹) y M es la masa del agua en kg (Rao et al., 2016). De esta manera la densidad de potencia en el reactor de ultrasonido fue 9.3 W L⁻¹, 28.0 W L⁻¹ y 46.6 W L⁻¹, para una potencia de 10, 30 y 50 W, respectivamente.

En las Figuras 14 y 15 se representan los efectos de la potencia sobre la tasa de remoción del DCF. Por su parte, en la Figura 18 se muestra la influencia de la densidad de potencia en la eliminación de DCF en un tiempo de 120 min. A medida que esta incrementa, también aumenta el porcentaje de remoción de DCF. En este sentido, el porcentaje de degradación del DCF fue 14.0 %, 43.3 % y 63.47 %, para una potencia de 10, 30 y 50 W, respectivamente. Esto puede deberse a que una alta densidad de potencia genera una mayor energía que dará lugar a una intensa formación de burbujas de cavitación, las cuales colapsan, dando como resultado una mayor eliminación del contaminante de interés (Muñoz-Calderón et al., 2020). Estudios

previos muestran resultados similares, con respecto a la densidad de potencia. Por ejemplo. Naddeo et al. (2010) observaron que en un rango de densidad de potencia de 167 a 500 W L⁻¹, aumentó la tasa de degradación de DCF. Adicionalmente, la formación de H₂O₂ a altas densidades de potencia se describe como un efecto positivo del sistema de oxidación, ya que aumenta la degradación del compuesto. Otros estudios muestran una relación proporcional entre la densidad de potencia y la degradación de ibuprofeno, obteniendo una degradación de 77 % con una potencia de 20W (Tranet al., 2015). Se ha reportado que, la velocidad de degradación de 0.07 Mm de DCF aumentó al incrementar la densidad de potencia de 16 a 55 m W mL⁻¹ (Madhavan et al., 2010). Muñoz-Calderón y colaboradores evidenciaron que la remoción de 1 mg L⁻¹ de azitromicina aumentaba significativamente al pasar de 16.5 W a 50 W de potencia. Finalmente, un estudio desarrollado por Raut-Jadhav, evaluó la degradación de metomil en un rango de 125 a 500 W de potencia, obteniendo el 100% de remoción del pesticida para la potencia más alta (Raut-Jadhav et al., 2016).

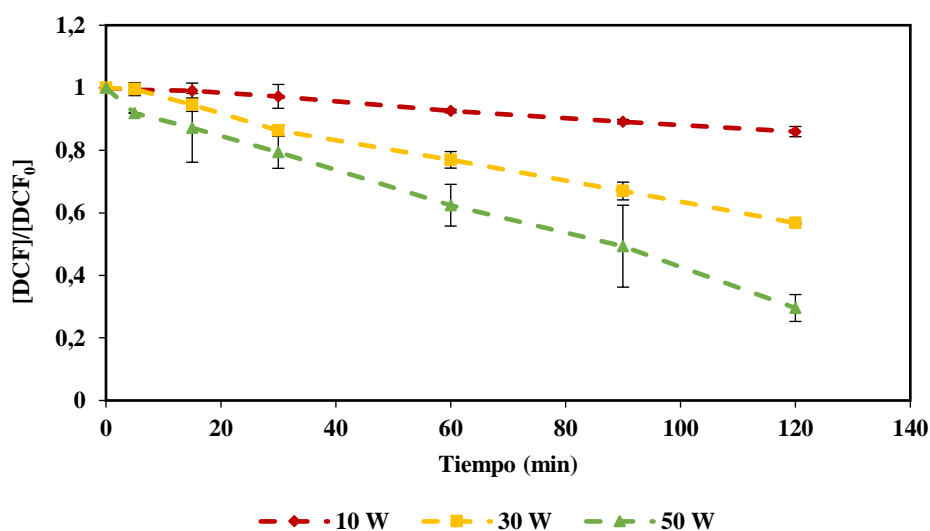


Figura 18. Efecto de la potencia nominal en la remoción de DCF ([DCF]₀ = 1.0 mg L⁻¹, pH = 3; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción= 120 min; potencia: 10, 30 y 50 W).

4.4.2. Efecto del pH

El pH es otro parámetro importante que influye en la eficiencia de la degradación de un contaminante en medio acuoso por cavitación. El efecto de este va a depender en gran medida de la naturaleza de los compuestos a degradar. En la mayoría de los casos, el pH se selecciona por medio de ensayos preliminares (Gagol et al., 2018); si bien, también puede usarse la información reportada en la literatura.

El efecto del pH sobre las tasas de degradación va a depender de la especiación química del compuesto (molecular o especie iónica) en la que se encuentra el compuesto en la solución. Por lo tanto, el pH operativo,

para la remoción de DCF en US, debería mantenerse por debajo del valor de la constante de disociación (pK_a) del compuesto de estudio con el fin de que la degradación suceda dentro de la burbuja de cavitación o en la interfaz de esta, por ataque pirolítico y de radicales libres (Bagal & Gogate, 2014b)

En este estudio se evaluó la influencia del pH a valores 3, 7 y 11. En la Figura 19 se observa que para el DCF el pH óptimo fue 3, alcanzando una remoción del 70.3 %, y para un pH de 7 y 11 se alcanzó una remoción de 63.5 % y 56.9 %, respectivamente. La rápida descomposición del DCF en condiciones ácidas es debido a la forma molecular en la que se encuentra, ya que el pK_a del DCF es 4.15 (PubChem, 2021) y, como se mencionó anteriormente, cuando el pH operacional se encuentra por debajo de este valor, el DCF tendrá una estructura de forma molecular. En este estado, la molécula es más hidrofóbica que en el estado iónico, lo que favorece la difusión de la molécula hacia las proximidades de la burbuja de cavitación, en donde la concentración de OH^\bullet es mayor.

Resultados similares se observaron en el estudio de Naddeo et al. (2010), quienes evaluaron la degradación del DCF a pH ácidos y básicos, encontrando que la descomposición del DCF aumenta al disminuir el pH de la solución. Esto puede ser debido a que el estado molecular del DCF permite que este se acumule cerca de la burbuja de cavitación, en donde las reacciones entre DCF y los radicales libres se producen a mayor velocidad. Naddeo et al., 2010, mencionan que, a un pH de 11, la tasa de producción de H_2O_2 es 3 veces mayor que a pH 3, lo que significa que los OH^\bullet se podrían estar recombinando y tener menos probabilidad de reaccionar con el DCF.

En el estudio de Zúñiga-Benítez et al. (2014), se evaluó la degradación de la 1-H-benzotriazole (BZ) a pH comprendidos entre 2 y 10. La degradación aumentó en el siguiente orden $pH\ 2 > pH\ 10 > pH\ 6.5$. Cabe destacar que la BZ tiene 2 valores de pK_a (8.2 y 0.4). En valores de pH de 2 a 6.5, la BZ se encuentra en su forma molecular/neutra, de modo que la BZ tiene un carácter hidrofóbico más fuerte y, por ende, su distribución será principalmente en la interfaz de las burbujas de cavitación que se encuentran en la solución.

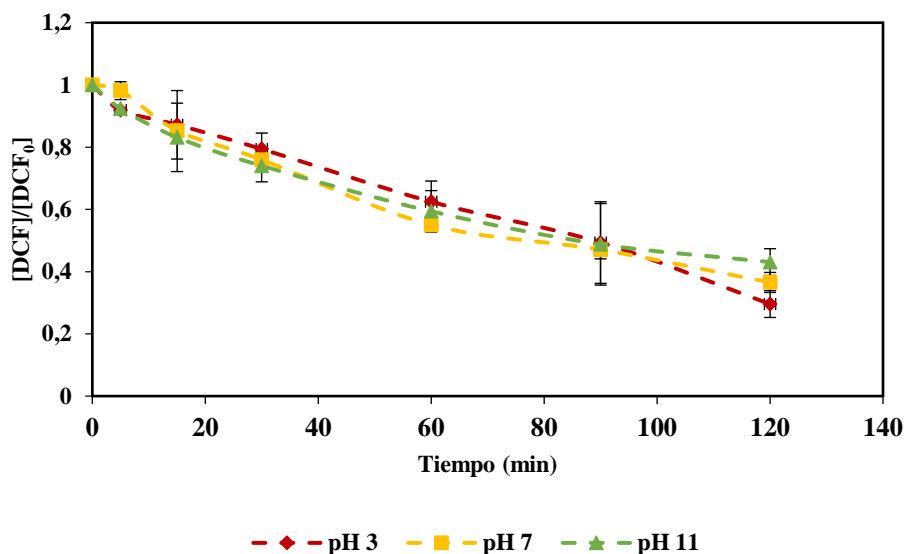


Figura 19. Efecto del pH en la remoción de DCF ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 30 W; tiempo de reacción= 120 min; pH = 3, 7 y 11).

4.5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO US/FOTO-FENTON.

4.5.1. Efecto de la concentración inicial de H_2O_2

Los procesos Fenton, foto-Fenton y US-Fenton están influenciados principalmente por la cantidad inicial de H_2O_2 que se agregue a la solución, ya que es un agente oxidante, cuya fotólisis y/o reacción con el hierro da lugar a OH^\bullet (Alalm et al., 2015). A su vez, la eficiencia del proceso combinado US-Fenton dependerá de los radicales libres que se generen debido a las condiciones de cavitación y de su reactividad con las moléculas contaminantes (Bagal & Gogate, 2014b).

De esta manera, en la Figura 15a, relativa a los efectos principales se muestra que el aumento en la concentración de H_2O_2 promueve un mayor grado de degradación del DCF. Esto puede ser debido a que el H_2O_2 en presencia de US genera OH^\bullet (Bagal & Gogate, 2014b) y, a su vez, reacciona con las especies de Fe^{2+} , lo que hace que se requiera mayor cantidad de H_2O_2 para una mayor generación de radicales responsables de la degradación de DCF. El efecto de la concentración de H_2O_2 , se observó variando su concentración de 0.5 a 1 mg L^{-1} , el pH se mantuvo fijo en 3 para evitar la precipitación de los ferrihidróxidos formados, concretamente el pH óptimo reportado en la reacción de Fenton homogénea es 2.8. Así, se evita que las especies de hierro generadas y sus actividades catalíticas se vean afectadas negativamente (Bagal & Gogate, 2014b). Bajo estas condiciones de operación, se observó que el aumento en la concentración de H_2O_2 mejora en gran manera la remoción de DCF de un 43.77 % a un 55.61 %. Sin embargo, un aumento

adicional de H₂O₂ podría disminuir la tasa de eliminación de DCF, por la reacción con otros OH[•], que genera radicales [•]HO₂, como se indica en la Ecuación 10 (Bagal & Gogate, 2014b; Verma & Haritash, 2019).



Un efecto positivo en el porcentaje de remoción de DCF resulta al adicionar más H₂O₂ (0,12-2,40 mM), como lo comprobaron Bae et al (2013), quienes utilizaron el proceso pirita Fenton; no obstante, el exceso de H₂O₂ provocó la suspensión de pirita, inhibiendo la degradación de DCF por los OH[•]. En la investigación de Shokri (2018) para la degradación de fenoles y derivados del petróleo, se utilizó el proceso sono-foto-Fenton, la relación de remoción de DQO a H₂O₂ fue proporcional en un rango de dosis de H₂O₂ de 250 a 500 mg L⁻¹, lo que favorece la remoción de subproductos como los fenoles en la dosis más alta de H₂O₂, debido a la generación de una mayor cantidad de OH[•].

4.5.2. Efecto de la concentración inicial de Fe²⁺

La concentración de Fe²⁺ también es un parámetro de gran relevancia para optimizar en el proceso US/foto-Fenton debido a que los OH[•] se generan mediante la descomposición catalítica del H₂O₂ por acción de los iones Fe²⁺ (Bagal & Gogate, 2014a; Pe & Zú, 2018). De esta manera se evaluó la concentración inicial de Fe²⁺ en la remoción de DCF en un rango de 0.100 y 0.200 mg L⁻¹. La Figura 15a muestra el efecto de la concentración de Fe²⁺, considerado como el factor principal sobre el porcentaje de remoción de DCF. Puede apreciarse que a medida que aumenta la concentración de Fe²⁺, se promueve un incremento en la tasa de eliminación de DCF. En este sentido, el porcentaje máximo de remoción se alcanzó en el nivel más alto de Fe²⁺ (0.200 mg L⁻¹) con 61.6 % de remoción a una potencia de 30 W y 0.750 mg L⁻¹ de H₂O₂ añadido en un tiempo de 30 min.

En varias investigaciones se ha observado un efecto similar utilizando el proceso US/foto-Fenton. Por ejemplo, la remoción de carbofurano aumentó considerablemente al adicionar Fe²⁺ en un rango comprendido entre 1 y 20 mg L⁻¹ (Ying-Shih et al., 2010). Por otro lado, el estudio de Xu et al., (2014) menciona que el aumento de Fe²⁺ mejora notablemente la degradación de di-n-butilo; si bien, un incremento adicional da como resultado una ligera inhibición en la degradación del contaminante de interés.

4.6. DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO EMPLEANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de operación (Tabla 12), se realizaron diferentes ensayos de control, con el fin de evaluar el efecto individual sobre la degradación de DCF, de las diferentes variables involucradas en cada sistema de oxidación estudiado. Además, se realizaron ensayos de mineralización, para la verificación de la degradación completa del DCF y se determinó la cinética de reacción para el DCF

bajo condiciones de operación optimizadas para cada POA, con el fin de evaluar la influencia de la concentración inicial del DCF en la eficiencia de los POA.

La Figura 20 ilustra los ensayos de control que se realizaron, junto con los experimentos de degradación de DCF en condiciones optimizadas. Los ensayos que incluían el proceso Fenton se realizaron a un pH de 3, usando el US, a una frecuencia de 40 kHz. Además, todos los ensayos se llevaron a cabo a una concentración de 1 mg L^{-1} de DCF para un tiempo de tratamiento de 45 min.

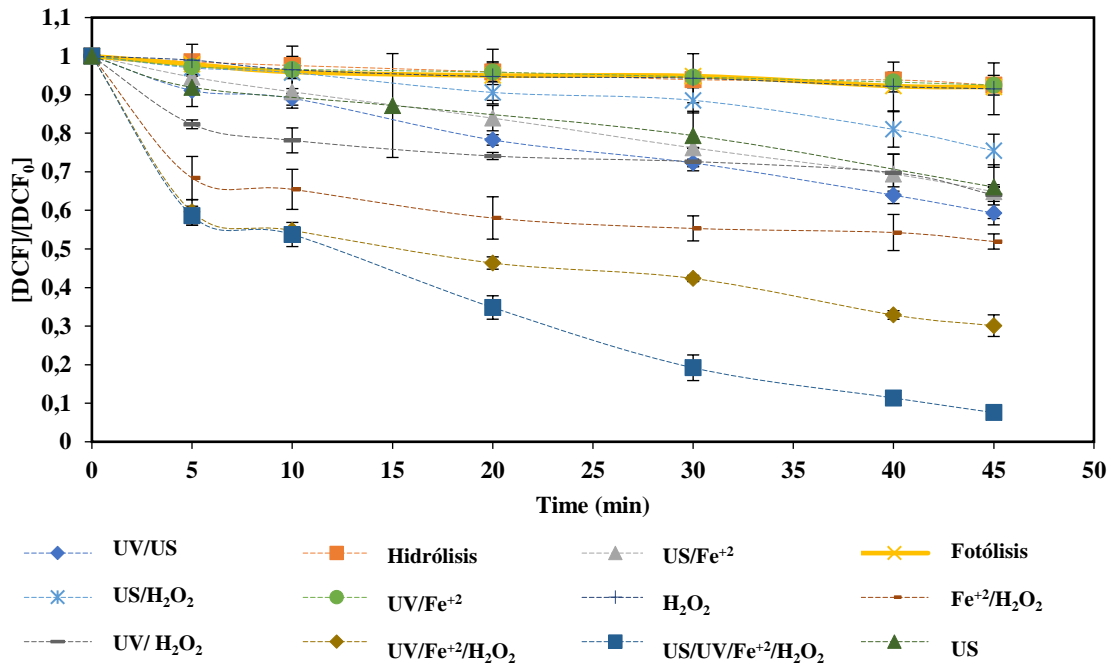


Figura 20. Remoción de DCF bajo condiciones óptimas ($[\text{DCF}]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia= 50 W; $[\text{Fe}^{2+}]=0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; pH= 3.0; radiación = 6W).

Los resultados muestran que la hidrólisis, la acción oxidante de solo H_2O_2 y la fotólisis utilizando una lámpara de luz negra de 6 W que emitía principalmente a 365 nm, remueve menos del 10 % de DCF. Los procesos US, UV/ H_2O_2 y US/ Fe^{2+} remueven 33.9; 35.9 y 35.1 %, respectivamente, de DCF; siendo esta eliminación superior a la alcanzada con el proceso combinado US/ H_2O_2 (24.5 %), debido a que al agregar H_2O_2 , este podría reaccionar con los OH^\bullet generados, provocando un efecto de barrido para formar otros radicales con menor poder de oxidación asociado (Ecuación 10). Estudios similares muestran el mismo comportamiento al agregar cierta cantidad de H_2O_2 al proceso de US (Chong et al., 2017; Ying-Shih et al., 2010). Por otro lado, la combinación de US/UV aumenta la remoción de DCF a un 40.71 %, lo cual puede atribuirse a la fotólisis del H_2O_2 generado, que puede ocurrir a longitudes de onda $<380 \text{ nm}$ (Cataldo F, 2014). El porcentaje de remoción de DCF utilizando el proceso Fenton es de 48.07 %, debido a la generación de OH^\bullet por la descomposición catalítica del H_2O_2 por los Fe^{2+} . Adicionalmente, la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

utilizada fue 1:5 p/p, que es una relación óptima para la generación de OH^{*}, siendo la concentración de Fe²⁺ igual a 0.200 mg L⁻¹ y la de H₂O₂ igual a 1.0 mg L⁻¹ (Bagal & Gogate, 2014b). Al irradiar la solución con UV, el reactivo de Fenton genera más OH^{*}, viéndose acelerada la degradación de DCF, lo que dio como resultado una remoción de 69.89 %. Finalmente, la combinación del proceso US/foto-Fenton da el mejor resultado de eliminación de DCF con un valor de 92,43 %. Resultados similares fueron encontrados por Verma & Haritash (2019) en la degradación de la amoxicilina. Las condiciones de operación utilizadas fueron 30 mg L⁻¹ de Fe²⁺, 375 mg L⁻¹ de H₂O₂, pH de 3, radiación UV a 365 nm y frecuencia de 40 kHz.

4.6.1. Efecto de la concentración inicial de DCF

El efecto de la concentración inicial de DCF fue estudiado en un rango de 0.5 a 2.0 mg L⁻¹. En las Figuras 21a y 22a, se puede apreciar la variación en el porcentaje de remoción a medida que se aumenta la concentración inicial de DCF, en el cual tuvo un efecto adverso en la eficiencia de degradación, para ambos POA utilizados. En las Figuras 21b y 22b se muestra que la tasa de degradación está directamente relacionada con la concentración inicial de DCF, lo que indica que la degradación de DCF bajo las condiciones de operación estudiadas no sigue un modelo cinético de primer orden. Este comportamiento también se ha reportado en otras investigaciones para la degradación de otros CE a través de US, como el 1 H benzotriazol (Zúñiga-Benítez et al., 2014), la benzofenona 3 (Vega-Garzon et al., 2018), la cefalexina y doxiciclina (Zú & Pe, 2021).

En estudios anteriores se han utilizado modelos cinéticos para explicar la degradación de compuestos hidrófilicos no volátiles, como es el caso del DCF, basados en un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood (Chiha et al., 2010; Vega-Garzon et al., 2018; Zúñiga-Benítez et al., 2014). De esta manera en el modelo reportado por Okitsu et al. (2006) se evidencia que existe una alta concentración local de OH^{*} en la región de la interfaz de las burbujas al colapsar y produciéndose una rápida oxidación de los compuestos ubicados alrededor de la burbuja por reacción con estos radicales. Este fenómeno se representa a través del modelo representado a partir de la Ecuación 11.

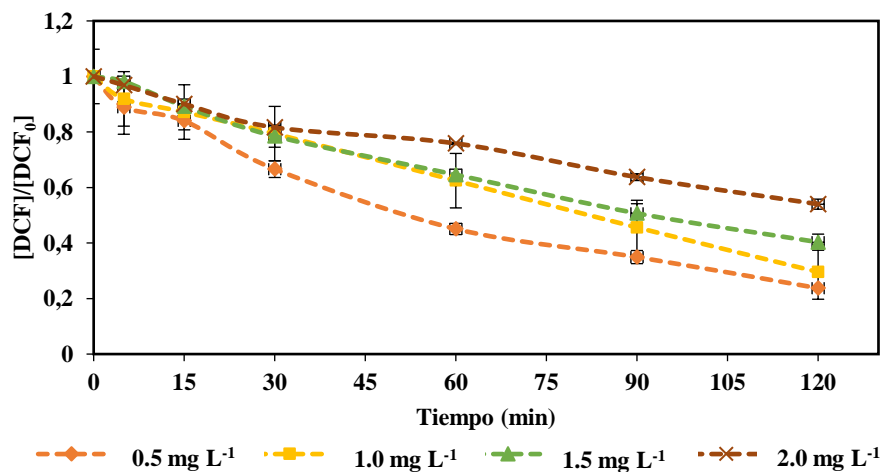
$$r = k\theta = \frac{kK[C_0]}{1+K[C_0]} \quad (11)$$

Donde K es igual a k_{a1}/k_{a-1} . siendo k_{a1} y k_{a-1} constantes de velocidad para adsorción y desorción (M⁻¹). Por su parte, k es la constante de velocidad de pseudo-primer orden en la reacción de oxidación del sustrato y los OH^{*} (M min⁻¹), C_0 (M) es la concentración inicial del contaminante.

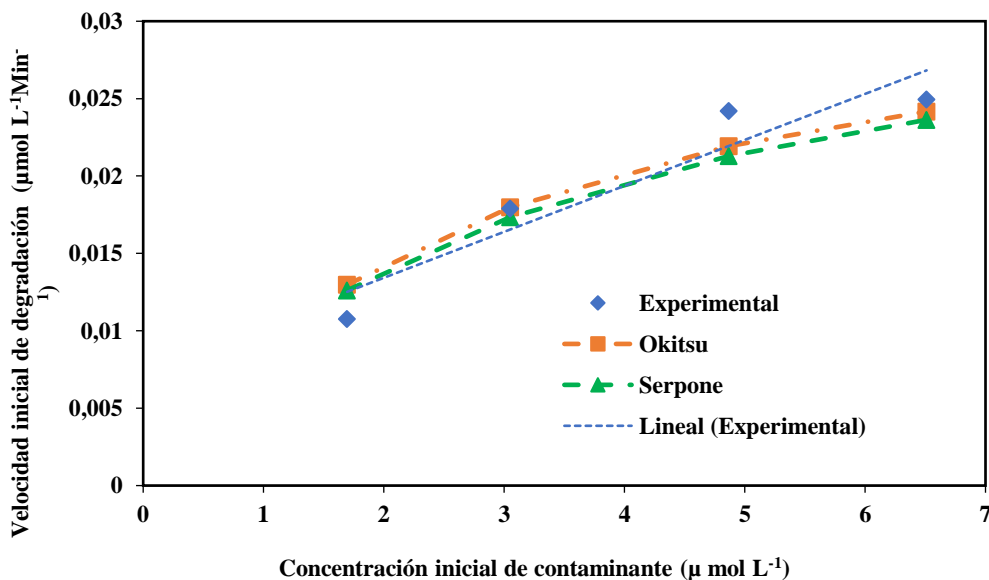
Por otro lado, Serpone & Terzian (1994) proponen un modelo representativo de la degradación de clorofenoles usando US en el que la velocidad de descomposición del soluto es la suma de las tasas en la solución a granel y la interfaz de la burbuja. Este modelo se representa en la Ecuación 12.

$$r = K_b + \frac{kK[C_0]}{1+K[C_0]} \quad (12)$$

Donde K_b representa la velocidad de descomposición del compuesto en la solución a granel ($M \text{ min}^{-1}$). r es la velocidad de degradación inicial ($M \text{ min}^{-1}$), k es la constante de pseudo-primer orden ($M \text{ min}^{-1}$), K es la constante de equilibrio y C_0 (M) es la concentración inicial del contaminante objeto de estudio.

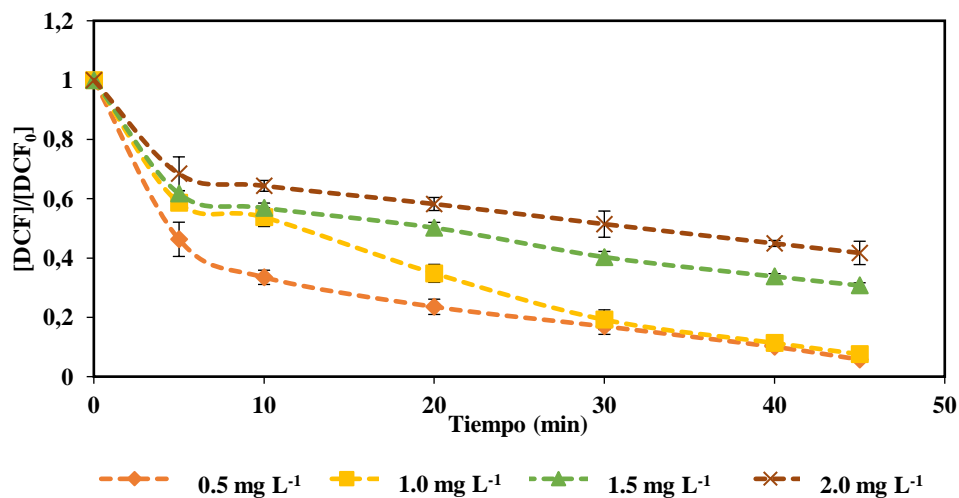


a.

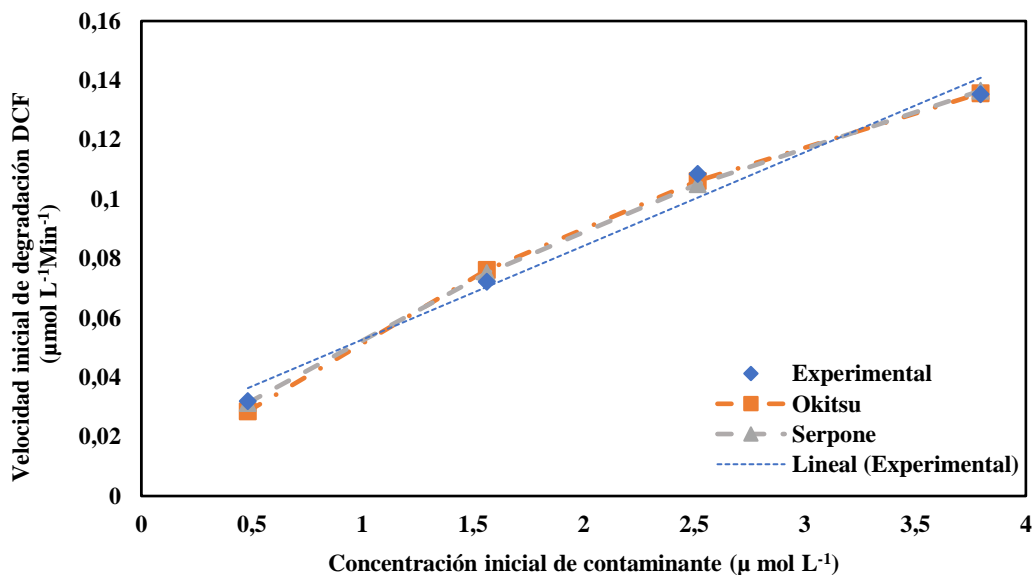


b.

Figura 21. a. Efecto de la concentración inicial de DCF a través del tiempo para el proceso US. **b.** Cinética de degradación de DCF mediante el proceso US empleando diferentes modelos ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; tiempo de reacción = 120 min; pH=3.0)



a.



b.

Figura

22.a. Efecto de la concentración inicial de DCF a través del tiempo para el proceso US/foto-Fenton **b.** Cinética de degradación de DCF empleando diferentes modelos para ultrasonido US/foto-Fenton ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; radiación = 6 W; pH = 3.0)

Así, los datos obtenidos en la presente investigación se adecuaron a estos dos modelos mencionados anteriormente, y se compararon entre sí, además de incluir el modelo de pseudo-primer orden, ya que en varios estudios en los que se implementa el US como POA se ajustan los datos a una cinética de pseudo-primer orden (Chiha et al., 2011; Finkbeiner et al., 2015; Y. Rao et al., 2016; Tran et al., 2017). Estos modelos fueron analizados mediante un modelo de regresión no lineal utilizando la función Solver de Microsoft Excel. Los resultados se reportan en la Tabla 14, en la que se observa que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales obtenidos es el modelo de Serpone et al. (1994), con un coeficiente R² de 0.966. Esto coincide con el hecho de que el DCF se degrada principalmente en la interfaz de la burbuja de cavitación y una pequeña parte a través de la reacción con los OH[•] en el seno de la solución. De manera similar ocurre con el proceso US/foto-Fenton; es decir, nuevamente, el modelo que mejor se ajusta es el modelo de Serpone et al. (1994) con un R² de 0.9855, siendo similar al resultado arrojado por el modelo de Okitsu et al. (2006).

Tabla 14. Constantes de equilibrio para el DCF.

Constantes de equilibrio para DCF	Ultrasonido			US/foto-Fenton		
	Modelo de pseudo-primer orden	Modelo de Okitsu	Modelo de Serpone	Modelo de pseudo-primer orden	Modelo de Okitsu	Modelo de Serpone
K (μmol L ⁻¹ min ⁻¹)	0.0031	0.035	0.0340	0.031	0.299	0.350
K (μmol L ⁻¹)		0.352	0.286		0.218	0.154
K _b (μmol L ⁻¹ min ⁻¹)			0.0015			0.007
R ²	0.9202	0.959	0.966	0.9809	0.9759	0.9855

4.6.2. Mineralización

La degradación completa del DCF a sus constituyentes inorgánicos, se determinó mediante el carbono orgánico total (COT) y la formación de especies inorgánicas. Particularmente para el DCF, se evaluó la evolución del contenido de nitratos (NO₃⁻) y cloruros (Cl⁻), lo que permite inferir la oxidación de un contaminante orgánico como el DCF y el tipo de subproductos generado (Ghauch et al., 2011).

En las Figuras 23 y 24, se evidencia la variación de COT en función del tiempo. Se observa que el porcentaje de mineralización para los dos POA evaluados es mínimo en un tiempo de tratamiento de 220 min para el US y 90 min para el proceso US/foto-Fenton. Estudios donde se han implementado US para la degradación de DCF, muestran también bajas mineralizaciones. V. Naddeo et al (2010) reportan una mineralización del 36 % de DCF, utilizando US de 20 kHz, densidad de potencia de 400 W L⁻¹ y una concentración de 0.040 mg L⁻¹. Por su parte. Madhavan et al. (2010) encontraron una mineralización del 23 % utilizando US con frecuencia de 213 kHz. una densidad de potencia de 55 W L⁻¹ y una concentración de 0.07 mM del

contaminante. Por su parte, Nie et al. (2014) lograron la mineralización de tan solo el 15 % de 0.05 mM de DCF utilizando US a una frecuencia de 585 kHz y una densidad de potencia de 160 W L⁻¹. Con respecto al proceso US/foto-Fenton, no se han encontrado estudios reportados en la literatura para DCF. La formación de Cl⁻ y NO₃⁻, y la baja mineralización que se observa en las Figuras 23 y 24, posiblemente sea debido a la formación de subproductos de degradación, los cuales se describen en detalle en el capítulo 7 del presente documento.

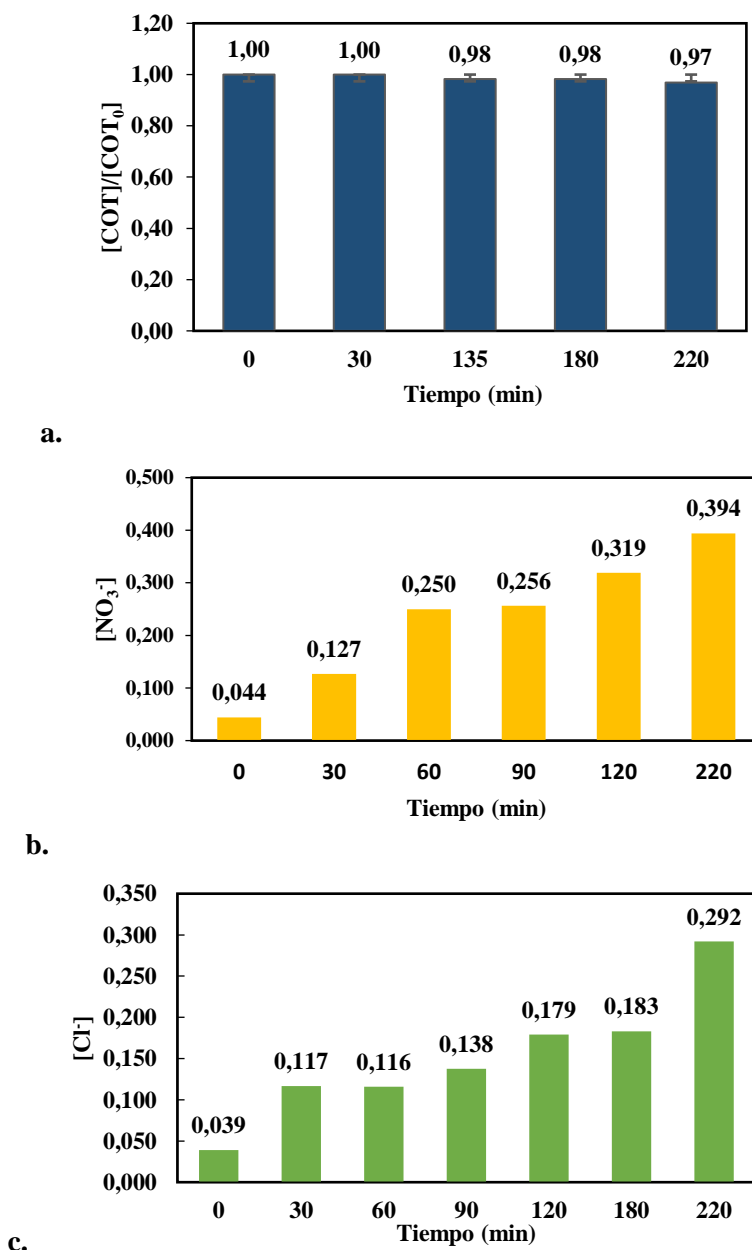
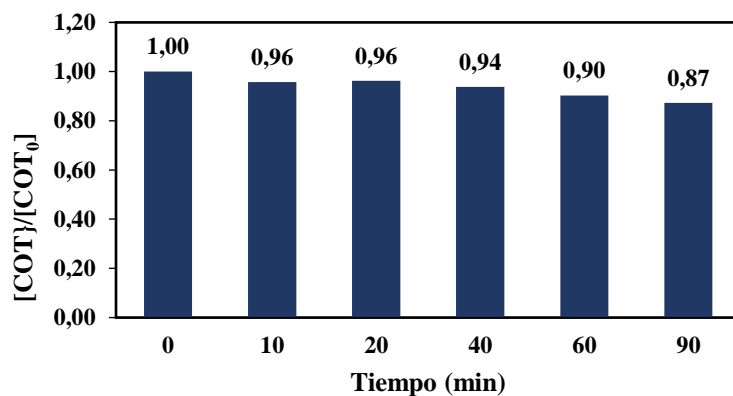
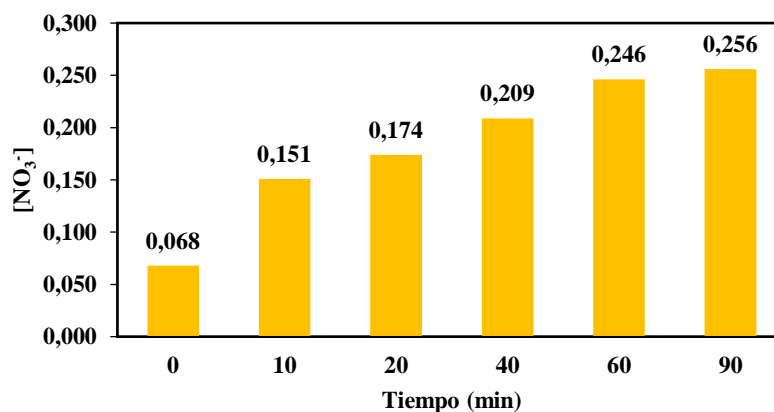


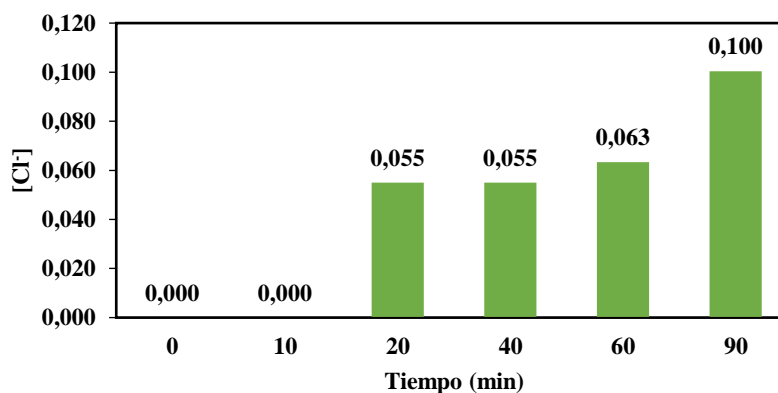
Figura 23. Mineralización de DCF en ultrasonido **a.** Evolución a lo largo del tiempo del carbono orgánico total (COT) **b.** nitratos (NO₃⁻) y **c.** cloruros (Cl⁻). ([DCF]₀ = 1.0 mg L⁻¹; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; tiempo de reacción = 220 min; pH = 3.0)



a.



b.



c.

Figura 24. Mineralización de DCF en US/ foto-Fenton **a.** gráfico de COT. **b.** gráfico generación de NO₃⁻. **c.** gráfico generación de Cl⁻. ([DCF]₀ = 1.0 mg L⁻¹; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W. [Fe²⁺] = 0.200 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 1.0 mg L⁻¹; pH = 3.0; radiación = 6W).

4.6.3. Efecto matriz

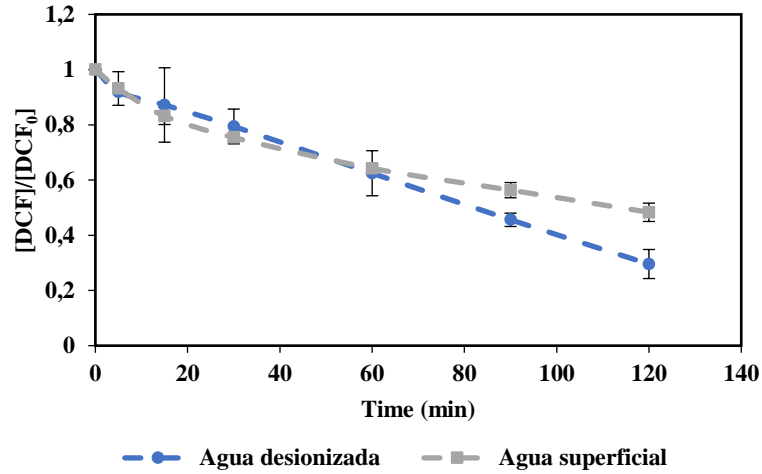
Con el fin de evaluar el efecto de la matriz en la remoción del DCF a través de los procesos de US y US/foto-Fenton bajo condiciones de operación óptimas, se tomó el agua superficial, procedente de una corriente de

agua que alimenta el acueducto de la vereda Popalito, ubicado en Barbosa (Antioquía), con coordenadas 6°28'27"N. 75°17'23"E. Las características fisicoquímicas de la muestra de agua se muestran en la Tabla 15.

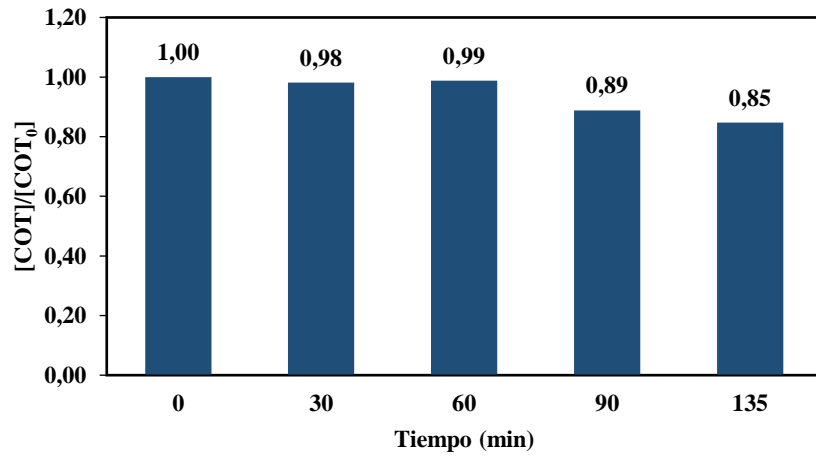
Tabla 15. Parámetros fisicoquímicos del agua superficial (Coordenadas 6°28'27"N. 75°17'23"E).

pH	Alcalinidad mg L ⁻¹ CaCO ₃	Conductividad μS cm ⁻¹	Dureza cálcica mg L ⁻¹ CaCO ₃	Dureza Total mg L ⁻¹ CaCO ₃	Turbiedad (NTU)	[DCF] mg L ⁻¹	[CBZ] mg L ⁻¹	Cl ⁻ mg L ⁻¹ 1	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹ 1	SO ₄ mg L ⁻¹ 1
7.68	53.4	109	21.52	44.97	0.23	<0.05	<0.05	0.592	1.280	1.879

En la Figura 25a se observa que la remoción de DCF en agua superficial es de un 51.69 % y en agua desionizada es 70.4 %. Esta diferencia del 18.71 % puede ser atribuido a algunos iones como bicarbonatos, cloruros y nitratos, que reaccionan con los OH[•]. Por ejemplo, la presencia de bicarbonatos (HCO₃⁻) podría afectar negativamente la degradación del DCF, ya que estos iones reaccionan con el OH[•] para formar el radical carbonato (Arvaniti et al., 2020). En las dos gráficas, presentadas en la Figura 14, se muestra la influencia del pH en el porcentaje de remoción, y que este disminuye al aumentar el pH de la solución. De manera similar ocurre para el proceso US/foto-Fenton, ya que en la Figura 26a se observa que la degradación sigue siendo mayor en agua desionizada con una eliminación del 94.42 %. y para agua superficial de 59.10 %. Rayaroth et al. (2016) mencionan que algunos iones inorgánicos pueden mejorar o suprimir la tasa de degradación del contaminante de interés y que esto depende de la naturaleza de los compuestos que se están estudiando y de la reactividad de los iones con los OH[•]. El efecto negativo de la matriz también fue observado por Hong et al. (2020) utilizando el proceso foto-Fenton en la degradación de compuestos farmacéuticos incluido el DCF, el principal motivo de la disminución en la remoción fue principalmente la competencia de radicales libres y la absorción de la radiación UV por la materia orgánica disuelta y los nitratos contenidos en la matriz. En las Figuras 25 y 26 b, se observa que la mineralización sigue siendo mínima en los POA estudiados y bajo las condiciones de operación analizadas. debido probablemente a que en la matriz de agua superficial disminuyó la eficiencia de los tratamientos en términos de remoción del DCF.

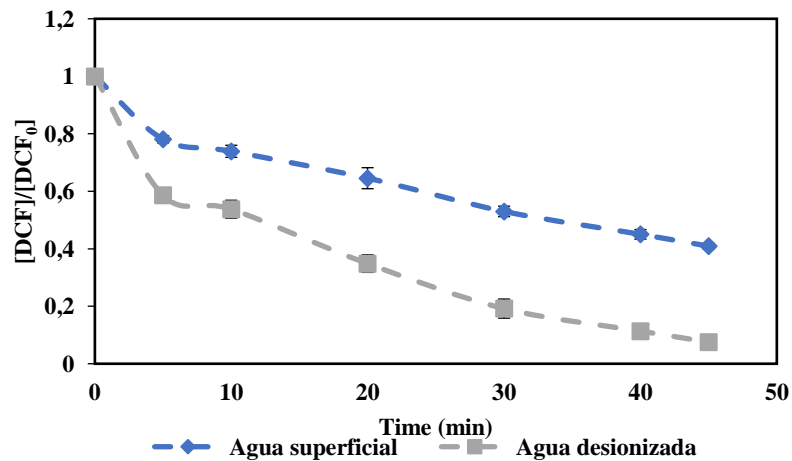


a.



b.

Figura 25. Remoción de DCF en agua superficial utilizando US **a.** Remoción de DCF. **b.** Mineralización de DCF en agua superficial. ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia 50 W; tiempo de reacción = 135 min; pH = 3).



a.

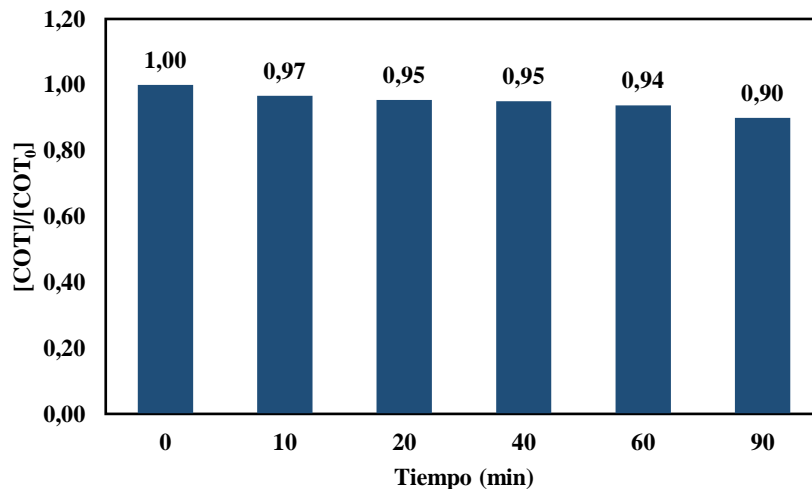


Figura 26. Remoción de DCF en agua superficial utilizando US/foto-Fenton **a.** Remoción de DCF. **b.** Mineralización de DCF en agua superficial. ($[DCF]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz. Potencia = 50 W; $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; radiación = 6 W; pH = 3.0).

4.7. CONCLUSIONES

El porcentaje de remoción máximo de 1 mg L^{-1} de DCF encontrado en condiciones optimizadas para el proceso US (pH de 3 y potencia de 50 W, equivalente a una densidad de potencia de 46.6 W L^{-1}) fue de 70.4 % en 120 min. La combinación de US con el sistema foto/Fenton aumentó la degradación del DCF a 94.42 % en 45 min bajo condiciones optimizadas (potencia de 50 W, concentración de H_2O_2 de 1.00 mg L^{-1} , concentración de Fe^{2+} de 0.75 mg L^{-1} y el pH se mantuvo en 3).

Se propusieron dos modelos cinéticos capaces de representar la degradación de DCF, uno de ellos considera que la reacción con los OH^{\bullet} pueden ocurrir en la superficie de la burbuja y el otro modelo, además de considerar lo anterior, tiene en cuenta las reacciones que suceden en el seno de la solución. El segundo modelo tuvo un mejor ajuste a los resultados experimentales obtenidos para los dos POA utilizados, dando lugar a un valor de la constante cinética de $0.034 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $0.153 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para el proceso US y US/foto-Fenton, respectivamente. Este hecho indica que la degradación del contaminante tiene lugar sobre la superficie de la burbuja y solo una pequeña parte en el seno de la solución. Adicionalmente, se observó que la tasa de degradación del DCF depende de la concentración inicial del compuesto.

Aunque los porcentajes de remoción son altos para los dos POA estudiados, la mineralización de DCF es baja, debido a la formación de subproductos de degradación muy estables. En este sentido, es recomendable

aumentar el tiempo de tratamiento del proceso US/foto-Fenton o aumentar la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 , para la degradación de estos subproductos y poder llegar a una mineralización completa del contaminante de interés.

La remoción de DCF se puede ver influenciada por el tipo de matriz utilizada. En el caso de este estudio, se utilizó una matriz de agua superficial y se evidenció la influencia negativa de algunos constituyentes en el agua que captan los OH^\cdot generados, dando como resultado una disminución del porcentaje de remoción de DCF, disminuyendo un 18.7 % al utilizar el proceso US y un 35.3 % al utilizar el sistema US/foto-Fenton.

5. REMOCIÓN DE CARBAMAZEPINA A TRAVÉS DE LOS PROCESOS ULTRASONIDO Y ULTRASONIDO/ FOTO-FENTON.

5.1. RESUMEN

Se estudió la degradación de 1 mg L^{-1} de carbamazepina (CBZ) usando los procesos de ultrasonido (US) y US/foto-Fenton a una frecuencia de 40 kHz. Se optimizaron las condiciones de operación de cada POA y se evaluó la influencia de algunos factores, como el pH, la potencia nominal, la concentración de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y la concentración de ion ferroso (Fe^{2+}). Adicionalmente, se realizó análisis de mineralización, obteniendo resultados $<10 \%$. Por otro lado, se obtuvo la cinética de degradación a través de dos modelos específicos para el US, que proponen que la reacción ocurre en la interfaz de la burbuja y en el seno de la solución. Finalmente, se analizó la degradación de CBZ en agua superficial, así como la influencia de la matriz en la disminución del rendimiento de degradación del DCF.

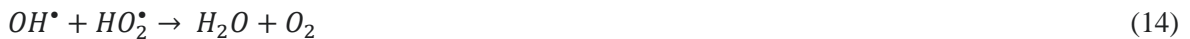
5.2. INTRODUCCIÓN

La CBZ está categorizada en el grupo de los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP), siendo este un fármaco utilizado para tratar la epilepsia, la depresión y trastornos neurológicos (Guo et al., 2021; S. Wang & Wang, 2019). Una vez consumida, esta no es capaz de degradarse por completo, y sus metabolitos y una cantidad inalterada de este compuesto es excretada al medio (Krishnan et al., 2021), de esta manera llega a los efluentes de plantas de tratamientos de aguas residuales (PTAR), logrando mínimas remociones, dado que los compuestos de tipo farmacológico son recalcitrantes y persistentes (Kowalska et al., 2020). En varias investigaciones se ha detectado la presencia de CBZ en diferentes cuerpos de aguas (Aristizabal-Ciro et al., 2017; Botero-Coy et al., 2018; Griffiero et al., 2019; Hernández, Ibáñez, & Bade, 2015), demostrando que tiene efectos potenciales y negativos sobre microorganismos acuáticos y la salud

humana (Droma et al., 2021; Z. H. Li et al., 2011; Pohl et al., 2019; Y. Rao et al., 2016; Triebkorn et al., 2007; Y. Zhang et al., 2008).

Recientemente, una nueva tecnología ha llamado la atención por ser prometedora al ser capaz de eliminar una amplia gama de productos farmacéuticos, los POA se caracterizan por ser capaces de producir especies altamente oxidantes y no selectivas, como son los radicales hidroxilos (OH^\bullet). Ejemplos de estas tecnologías de oxidación avanzada son la ozonización a pH básico, el proceso Fenton y foto-Fenton y la fotocatalisis, entre otros (Arvaniti et al., 2020).

La combinación de radiación ultrasónica con el sistema foto-Fenton podría ser un sistema prometedor, ya que combina ondas de US, radiación ultravioleta (UV) y un agente oxidante y catalizador. Cuando un líquido se expone a ondas de US se forman una serie de cavidades, denominados núcleos de cavitación; la presión y temperatura a las que llegan estos núcleos de cavitación generan su implosión y descomponen el H_2O en átomos de hidrogeno (H) y OH^\bullet , los cuales son extremadamente reactivos para degradar compuestos orgánicos dentro y alrededor de la burbuja. Al combinar el sistema foto-Fenton junto con el US, se producen OH^\bullet adicionales, se regenera el Fe^{2+} y, en definitiva, aumenta la tasa de degradación de los contaminantes, como se indica en las Ecuaciones 13-20 (Expósito et al., 2017).



Donde H^\bullet): ultrasonido

Los estudios sobre la degradación de compuestos farmacéuticos en agua, a través de la aplicación del proceso de US han sido ampliamente reportados (Arvaniti et al., 2020; Finkbeiner et al., 2015; Muñoz-Calderón et al., 2020; Y. Rao et al., 2016; Zú & Pe, 2021). Sin embargo, los estudios encontrados en la literatura donde se utiliza la combinación de US/foto-Fenton, para la remoción de compuestos farmacéuticos son reducidos, en especial tratándose de un fármaco como la CBZ (Serna-Galvis et al., 2019; Verma & Haritash, 2019). De esta manera, el objetivo de este trabajo fue evaluar y comparar la degradación de la CBZ a través de ambos POA (US y US/foto-Fenton), además de analizar la influencia de parámetros de operación importantes, como la potencia del US, el pH de la solución y las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 , en la degradación de CBZ. También, se evaluó el efecto de la concentración inicial de CBZ en la capacidad

de oxidación de los POA estudiados, mediante el análisis de la cinética de sonodegradación y la degradación de CBZ en una matriz real.

5.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEGRADACIÓN DE CBZ EMPLEANDO EL PROCESO US Y EL SISTEMA COMBINADO US/FOTO-FENTON

En la metodología se estableció un diseño central compuesto con 3 puntos al centro, con el objetivo de maximizar la remoción de CBZ y determinar la influencia del pH y la potencia nominal en la remoción de CBZ a través del proceso de US y US/foto-Fenton. En las Tablas 16 y 17 se observan los experimentos que se realizaron junto con sus resultados correspondientes al porcentaje de remoción de CBZ, en un tiempo de 120 y 30 min de tratamiento, para cada ensayo realizado para US y US/foto-Fenton, respectivamente. Se utilizó el modelo de regresión polinomial cuadrática expresado en la Ecuación 6, el cual correlaciona la respuesta estudiada con las variables objeto de análisis de los POA evaluados.

Tabla 16. Diseño experimental para la degradación de CBZ empleando el proceso US. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10, 30 y 50 W, pH = 3.0,7.0,11; tiempo de reacción = 120 min).

Ensayo	pH	Intensidad de potencia	Porcentaje de degradación de CBZ (%)	Desviación estándar (%)
1	11	50	51.8	2.27
2	3	50	62.2	4.50
3	7	10	10.0	1.34
4	7	30	39.3	1.70
5	3	10	14.0	1.87
6	11	10	7.97	0.71
7	11	30	23.8	1.84
8	7	50	62.7	2.39
9	3	30	34.5	0.56
10	7	30	33.7	1.10
11	7	30	38.9	1.70

La prueba ANOVA, que muestra la significancia de cada término que se está considerado en el modelo, se puede detallar en las Tablas 18 y 19, para US y US/foto-Fenton, respectivamente.

Los resultados del ANOVA (Tabla 18) para el proceso US muestran que los parámetros estadísticamente significativos (valor-P < 0.05) son el pH y la potencia, evaluados individualmente. Para el proceso US/foto-Fenton (Tabla 19), los parámetros estadísticamente significativos (valor-P < 0.05) son la potencia, la concentración de Fe^{2+} y la concentración de H_2O_2 .

Los datos experimentales y el análisis de las superficies respuesta dan como resultado un modelo polinómico que relaciona el porcentaje de remoción del contaminante de interés con los parámetros experimentales y sus interacciones significativas. De esta manera, los modelos fueron obtenidos por medio del software estadístico Statgraphics Centurion XVI, y se representan a través de las Ecuaciones 21 y 22, para US y US/foto-Fenton, respectivamente.

$$\text{Remoción CBZ por US (\%)} = -5.93273 + 3.73711 X + 0.985831 Y + 0.318454 X^2 - 0.013625 XY + 0.00526184 Y^2 \quad (21)$$

Donde, X y Y corresponden al pH e intensidad de potencia aplicados respectivamente.

$$\text{Remoción CBZ por } \frac{\text{US}}{\text{foto}} - \text{Fenton (\%)} = -5.2774 + 0,720992 Z + 336.14 Y + 14.178 X - 0.0062632 Z^2 - 1.79625YZ + 0.25175XZ - 630.113 Y^2 + 55.1XY - 0.884507 X^2 \quad (22)$$

Donde, X, Y y Z corresponden a la concentración de H₂O₂, la concentración de Fe²⁺ y la potencia utilizada, respectivamente.

Los modelos se ajustaron para que el valor del coeficiente de determinación (R²), fuera el valor más alto. Así, se obtuvo un R² de 98.46 % (Ecuación 21) y 92.0 % (Ecuación 22, la cual indica la variabilidad en la eficiencia de remoción de CBZ, que explica el modelo ajustado. Adicionalmente, se aplicaron 3 pruebas (Shapiro-Wilk, Durbin-Watson, Barlett) para la verificación de los supuestos de distribución normal, homocedasticidad e independencia de los residuales, mediante el software RStudio. En la Tabla 20, se puede observar que los valores obtenidos para las 3 pruebas tienen asociado un valor-p mayor a 0.05, lo que indica una distribución normal, que las varianzas no presentan diferencias significativas y que no hay correlación entre los residuales de los resultados obtenidos; es decir, los resultados son independientes. Por lo tanto, los modelos para US y US/foto-Fenton obtenidos son adecuados y predicen el porcentaje de remoción del CBZ.

Tabla 17. Diseño experimental para la degradación de CBZ empleando el proceso US/foto-Fenton. ([CBZ]₀ = 1.0 mg L⁻¹; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10, 30, 50 W; [Fe²⁺] = 0.05, 0.100, 0.150 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 0.250, 0.500, 0.750 mg L⁻¹; tiempo de reacción = 30 min; pH:3.0).

Ensayo	Intensidad de potencia (W)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	Porcentaje de degradación de CBZ (%)	Desviación Estándar (%)
1	30	0.50	0.10	51.6	4.16
2	10	0.25	0.05	23.0	1.37
3	50	0.25	0.05	32.2	1.17
4	10	0.25	0.15	38.8	2.57
5	50	0.25	0.15	50.6	2.31
6	10	0.75	0.05	26.8	1.63

7	50	0.75	0.05	50.9	2.45
8	10	0.75	0.15	55.3	0.70
9	30	0.50	0.10	50.2	4.37
10	50	0.75	0.15	62.2	2.49
11	10	0.50	0.10	38.1	0.55
12	50	0.50	0.10	44.6	0.98
13	30	0.50	0.05	33.4	1.01
14	30	0.50	0.15	51.2	1.53
15	30	0.25	0.10	36.2	3.01
16	30	0.75	0.10	51.5	0.94
17	30	0.50	0.10	45.0	0.70

Tabla 18. ANOVA para el modelo desarrollado para el proceso US. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30 y 50 W, pH= 3.0, 7.0, 11; tiempo de reacción = 120 min).

Fuente	Razón-F	Valor-P
A: pH	10.63	0.0225
B: Potencia	302.67	0.0000
AA	5.70	0.0626
AB	0.41	0.5492
BB	0.97	0.3693

Tabla 19. ANOVA para el modelo desarrollado para el proceso US/foto-Fenton. ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30,50 W; $[Fe^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 30 min; pH:3)

Fuente	Razón-F	Valor-P
A: Potencia	15.94	0.0052
B: $[H_2O_2] \text{ mg L}^{-1}$	39.61	0.0004
C: $[Fe^{2+}] \text{ mg L}^{-1}$	20.36	0.0028
AA	0.79	0.4039
AB	1.21	0.3076
AC	0.59	0.4659
BB	0.31	0.5939
BC	0.18	0.6857
CC	0.00	0.9849

Los datos experimentales y el análisis de los gráficos de superficie respuesta dan como resultado un modelo polinómico que relaciona el porcentaje de remoción con los parámetros experimentales y sus interacciones significativas. De esta manera, los modelos fueron obtenidos por medio del software estadístico Statgraphics Centurion XVI, y se representan a través de las Ecuaciones 21 y 22, para US y US/foto-Fenton, respectivamente.

$$\text{Remoción CBZ por US (\%)} = -5.93273 + 3.73711 X + 0.985831 Y + 0.318454 X^2 - 0.013625 XY + 0.00526184 Y^2 \quad (21)$$

Donde, X y Y corresponden al pH e intensidad de potencia aplicados, respectivamente.

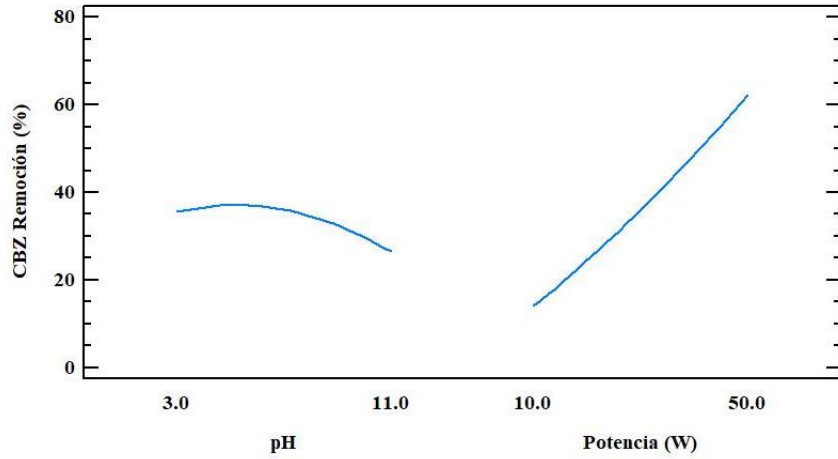
$$\text{Remoción CBZ por US/foto - Fenton (\%)} = -5.2774 + 0,720992 Z - 336.14 Y + 14.178 X - 0.0062632 Z^2 - 1.79625 Y Z + 0.25175 X Z - 630.113 Y^2 + 55.1 XY - 0.884507 Y^2 \quad (22)$$

Donde, X, Y y Z corresponden a la concentración de H₂O₂, la concentración de Fe²⁺ y la potencia utilizada, respectivamente.

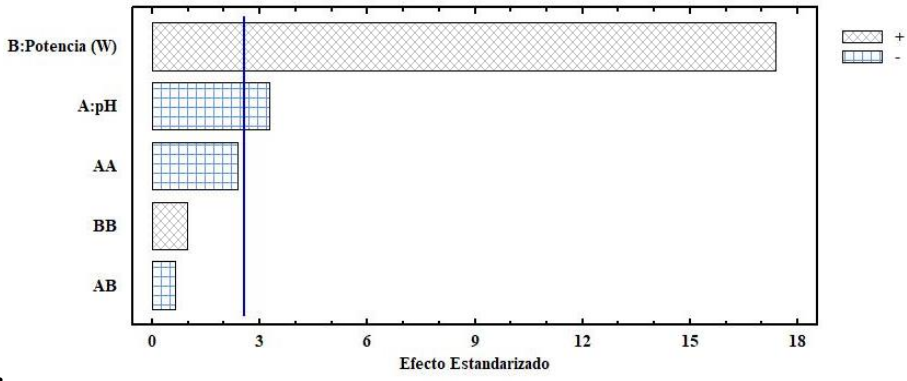
Tabla 20. Valores-P asociados a los supuestos de validación de los modelos obtenidos.

	Supuesto de normalidad	Supuesto de homocedasticidad	Supuesto de independencia
Prueba aplicada	Valor-P		
	Shapiro-Wilk	Durbin-Watson	Barlett
Ultrasonido	0.7039	0.2854	Potencia: 0.1279 pH:0.5535
US/foto-Fenton	0.2263	0.3433	[H ₂ O ₂]: 0.7993 [Fe ²⁺]: 0.8027 Potencia: 0.7667

Los efectos principales y el diagrama de Pareto de los parámetros que se consideraron en el modelo se representan en las Figuras 27 y 28. En la Figura 27a, se observa que el porcentaje de remoción de CBZ aumenta con los niveles altos del rango de intensidades de potencia evaluados; con el pH, se observa que en los extremos disminuye la remoción y en un nivel intermedio la eliminación del contaminante de interés es mayor. En la Figura 28 a, se observa que la concentración de H₂O₂, la concentración de Fe²⁺ y la potencia aplicada tienen una influencia positiva sobre la remoción de CBZ; es decir, la eliminación de CBZ aumenta cuando estos factores se encuentran en su nivel más alto, considerando el dominio experimental ensayado. De esta figura, también se puede inferir que, si se aplicara una potencia más alta, el porcentaje de remoción disminuiría o permanecería igual. Esta influencia positiva o negativa de cada uno de los parámetros analizados se puede observar en los gráficos de Pareto (Figuras 27b y 28b).

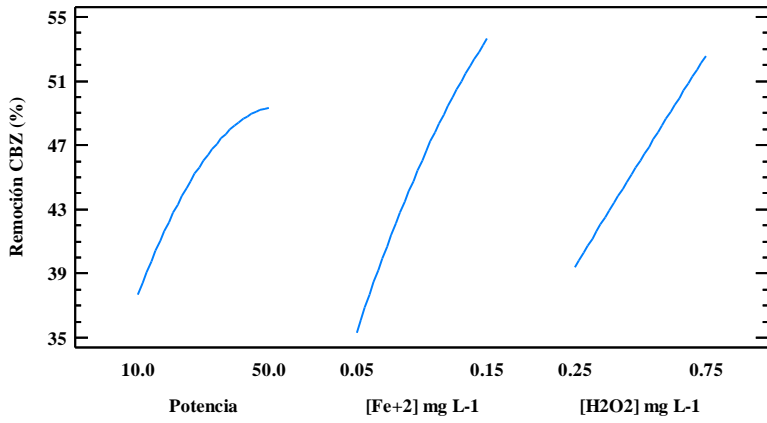


a.

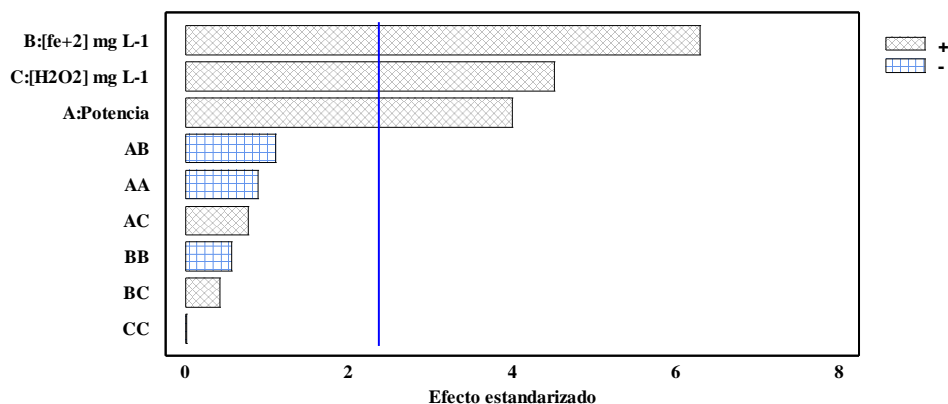


b.

Figura 27. a. Gráfico de efectos principales y **b.** Diagrama de Pareto para el modelo de regresión que describe el porcentaje de remoción de CBZ empleando (US) ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30,50W; pH = 3,7,11; tiempo de reacción = 120 min).



a.



b.

Figura 28. a. Gráfico de efectos principales y **b.** Diagrama de Pareto para el modelo de regresión que describe el porcentaje de remoción de CBZ empleando US/ foto-Fenton ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30,50 W; $[Fe^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 30 min; pH = 3).

Los gráficos de superficie respuesta obtenidos de los modelos de regresión construidos (Ecuaciones 21 y 22) se pueden apreciar en las Figuras 29 y 30, en las que se observan que los valores óptimos para el proceso US se encuentran a mayor potencia y pH intermedio; y los valores óptimos para el sistema combinado US/foto-Fenton se encuentran en el nivel más alto de los parámetros evaluados.

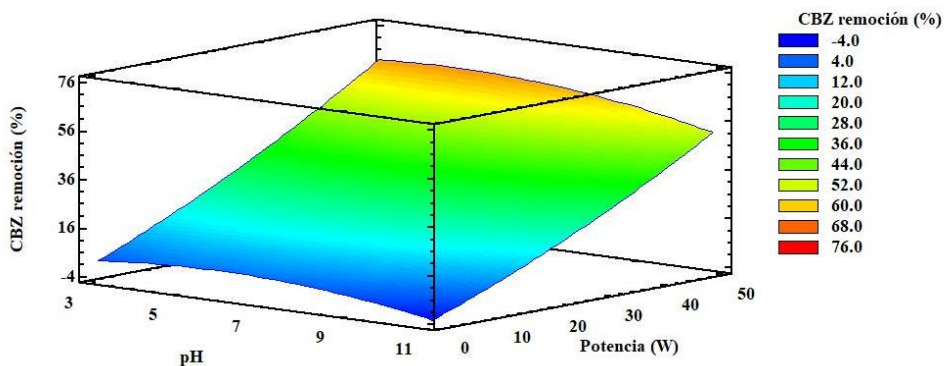


Figura 29. Gráfico de superficie respuesta estimada para la degradación de CBZ empleando US ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,10,50 W; pH = 3.0, 7.0, 11; tiempo de reacción = 120 min).

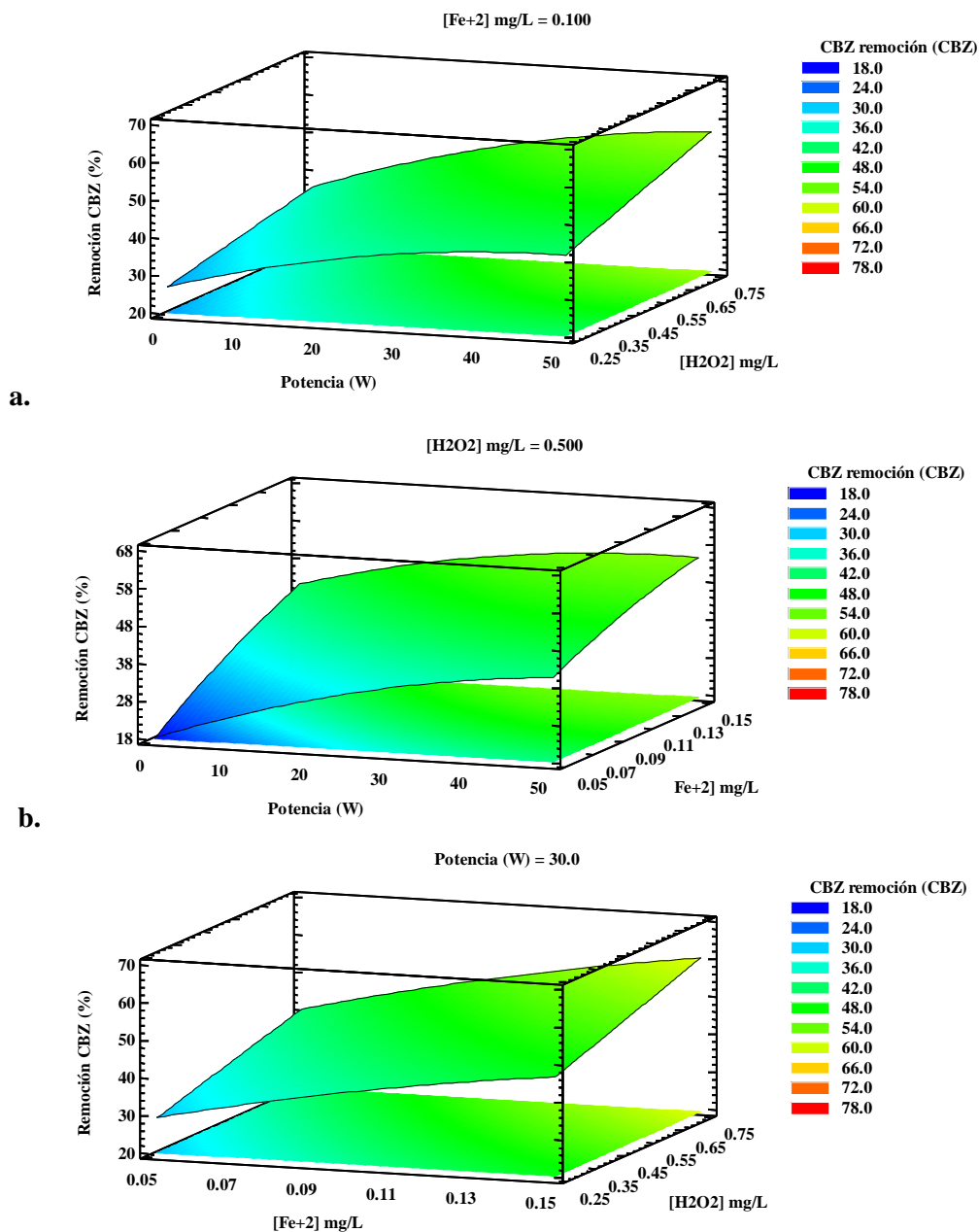


Figura 30. Gráfico de Superficie respuesta estimada para la degradación de CBZ empleando US/foto-Fenton **a.** Bajo concentración de Fe^{2+} constante, **b.** Bajo H_2O_2 constante y **c.** Potencia constante ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 10,30,50 W; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 30 min; pH = 3).

Finalmente, las condiciones óptimas de operación de los POA, para los modelos estimados se pueden observar en la Tabla 21.

Tabla 21. Condiciones óptimas de operación, y porcentaje de remoción de CBZ estimado con los modelos experimentales obtenidos.

Proceso	Factor	Valor óptimo	% Remoción de CBZ estimado	Remoción de CBZ experimental (%)	Error estimado (%)
Ultrasonido	Potencia (W)	50	63.8	62.70	1.72
	pH	4.8			
Ultrasonido/foto-Fenton	Potencia (W)	50	63.7	62.20	2.35
	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	0.15			
	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	0.75			

5.4. PARAMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ULTRASONIDO

5.4.1. Efecto de la potencia

En este estudio, se evaluó la potencia nominal en un rango de 10 a 50 W, y por medio del método calorimétrico basado en la Ecuación 9a se determinó la potencia real que se disipa en la solución y la densidad de potencia en el reactor de ultrasonido se determinaron con la Ecuación 9b, equivalente a 9,3 W L⁻¹, 28,0 W L⁻¹ y 46,6 W L⁻¹ para las potencias de 10, 30 y 50 W, respectivamente. De esta manera, en las Figuras 27 y 28 se pueden observar los efectos de la potencia sobre la tasa de remoción. En la Figura 31, se observa la influencia de la potencia en la remoción de CBZ en un tiempo de 120 min, a medida que esta aumenta, también lo hace el porcentaje de remoción. Así, el porcentaje de remoción de CBZ fue 9.96 %, 33.68 % y 62.68 %, para una potencia de 10, 30 y 50 W, respectivamente. Este hecho puede ser debido a que una alta densidad de potencia genera una mayor energía, que dará lugar a una intensa formación de burbujas de cavitación que colapsan, dando como resultado una mayor degradación (Naddeo et al., 2009). Los resultados obtenidos son similares a los resultados mostrados en el capítulo 4, para la remoción de DCF. Se ha reportado resultados similares con respecto a la potencia, como Rao et al. (2016), que reportaron que la tasa de degradación de CBZ aumenta con un incremento de la potencia aplicada en una relación lineal, la cual fue variada en un rango de 20 a 100 W. Por otro lado, Tran et al. (2015) evaluaron la degradación de CBZ con US, para lo cual variaron la potencia entre 20 y 40 W, obteniendo valores de las constantes cinéticas de $3.6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $3.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $2.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, para 40, 30 y 20 W, respectivamente, siendo la mayor velocidad de remoción del contaminante objeto de estudio en la potencia más alta. Cabe destacar que la potencia de US es un parámetro que determina, junto con la frecuencia a la que se generan las ondas de US, el tamaño de la burbuja. A medida que esta aumenta, las burbujas experimentan una presión negativa

más alta durante el ciclo de rarefacción y también una presión positiva en el ciclo de compresión, lo que da como resultado un tamaño de burbuja más grande. La implosión de estas cavidades implicará una mayor intensidad de cavitación; por lo tanto, una mayor generación de OH^\bullet . Sin embargo, si hay un aumento más allá del óptimo, las cavidades formadas podrían unirse, dando lugar a cavidades más grandes, y disminuyendo la intensidad de implosión, y a su vez el rendimiento cavitacional del proceso (Arvaniti et al., 2020; Bagal & Gogate, 2014b).

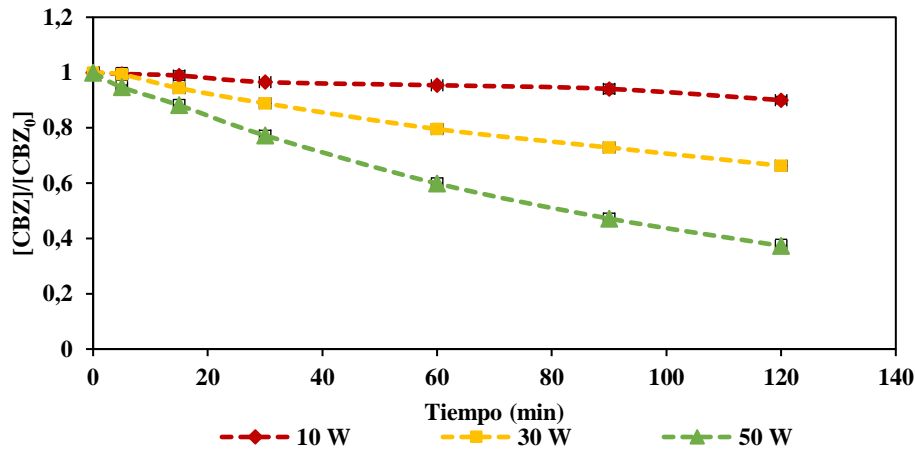


Figura 31. Efecto de potencia nominal en la remoción de CBZ ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; frecuencia = 40 kHz; tiempo de reacción = 120 min)

5.4.2. Efecto del pH

En este estudio, se evaluó la influencia del pH en los siguientes valores 3, 7 y 11. En la Figura 32, se observa que la variación de pH entre 3 y 7 no presenta un efecto significativo sobre la degradación de CBZ. La CBZ tiene un pK_{a1} de 2.3 relacionado con la protonación del NH_4 y un pK_{a2} de 13.9, por la desprotonación del grupo amino. Por lo tanto, a un pH menor de 2.3 gran parte de la CBZ se encuentra en estado ionizado, es decir la molécula estará más hidrofílica. En un rango de pH de 4.5 a 11 la estructura de la CBZ se encuentra en forma iónica, como catión (Y. Rao et al., 2016), lo que favorece que las moléculas de CBZ se acerquen al exterior de las burbujas donde la concentración de OH^\bullet es mayor. Así, en el presente estudio se obtuvo la máxima remoción de CBZ (62.68 %) a un pH de 7, en un tiempo de 120 min. Rao et al. (2016) en un estudio similar, observaron que el pH no es significativo en un rango de 4.5 a 11, y que la remoción del contaminante de interés se reduce a un pH de 2, debido a que la CBZ está en su forma iónica, lo que conduce a una mejor hidrofiliidad y solubilidad, dificultando la difusión de la molécula hacia las burbujas de cavitación. Otro estudio, en el que se utilizó cavitación hidrodinámica para la degradación de CBZ, menciona la importancia del pH para la remoción de esta. Los autores obtuvieron mejores resultados a un pH de 4 (38.7 %), resultado

que atribuyen a las condiciones ácidas que favorecen la generación de OH^\bullet , cuyo potencial de oxidación es mayor que otro tipo de radicales (Thanekar et al., 2018).

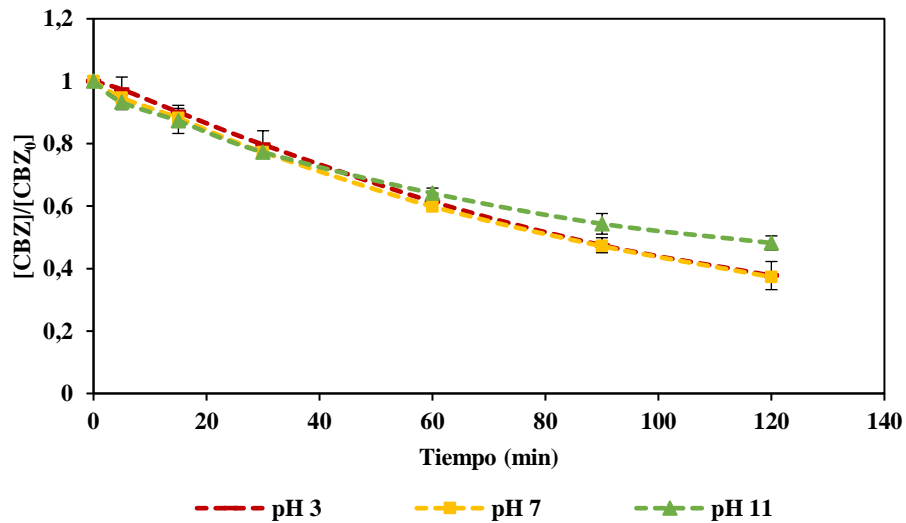


Figura 32. Efecto del pH en la remoción de CBZ ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 30 W; tiempo de reacción = 120 min).

5.5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO US/FOTO-FENTON.

5.5.1. Efecto de la concentración inicial de H_2O_2

En la Figura 28a, en el gráfico de efectos principales, se muestra que el aumento de concentración de H_2O_2 promueve un mayor grado de eliminación de CBZ. El efecto de la concentración de H_2O_2 , se observó variando la concentración de 0.25 a 0.75 mg L^{-1} , manteniendo el pH en 3. El aumento en la concentración de H_2O_2 mejora en gran manera la remoción de CBZ de un 32.03 % a un 50.85 %.

En un estudio que se realizó para la degradación de un colorante llamado reactivo negro 5 (NR5), utilizando el sistema sono/foto-Fenton, se observó que al aumentar la concentración de H_2O_2 de 0.088 a 0.4 g L^{-1} , el porcentaje de remoción aumentó, hasta llegar a una concentración óptima de H_2O_2 de 0.150 g L^{-1} ; sin embargo, al aumentar más allá la concentración ocurrió una disminución en el porcentaje de remoción del colorante (Taylor et al., 2014). Estos resultados también fueron obtenidos por Expósito, et al. (2017), quienes evaluaron el proceso US/ foto-Fenton en el tratamiento de aguas residuales conteniendo antipirina, en un rango comprendido de H_2O_2 entre 500 y 3000 mg L^{-1} , comprobando que disminuyó la mineralización

del compuesto. Estos resultados pueden atribuirse al exceso de H_2O_2 , el cual puede reaccionar con los OH^\bullet generados, dando lugar a radicales menos reactivos y oxidantes, como se indica en la Ecuación 10.

5.5.2. Efecto de la concentración inicial de Fe^{2+}

La concentración inicial de Fe^{2+} en la remoción de CBZ se evaluó en un rango de 0.05 y 0.150 mg L^{-1} . La Figura 28a muestra el efecto de la concentración de Fe^{2+} de manera independiente sobre el porcentaje de remoción de CBZ. Puede apreciarse que a medida que aumenta la concentración de Fe^{2+} , se promueve la tasa de eliminación de CBZ. En este sentido, el porcentaje máximo de remoción se alcanzó en el nivel más alto de Fe^{2+} (0.150 mg L^{-1}) con 62.2 % de remoción bajo una potencia de 50 W y 0.750 mg L^{-1} de H_2O_2 en un tiempo de tratamiento de 30 min.

En la degradación de antipirina utilizando US/foto-Fenton, se aumentó la concentración de Fe^{2+} de 2 a 27 mg L^{-1} , obteniendo mejores resultados con la concentración más alta. Esto pudo estar asociado a la generación de H_2O_2 debido al proceso de cavitación acústica y el H_2O_2 añadido que reacciona con el Fe^{2+} (Ecuación 14-20), dando lugar a la generación de OH^\bullet (Expósito et al., 2017).

5.6. DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA EMPLEANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS

Una vez seleccionadas las condiciones óptimas de operación (Tabla 21), se realizaron diferentes ensayos de control sobre la remoción de CBZ. Además, se realizaron ensayos de mineralización y se determinó la cinética de reacción para CBZ bajo condiciones de operación optimizadas para cada POA.

La Figura 33 ilustra los ensayos de control que se realizaron, junto con los experimentos de remoción de CBZ en condiciones optimizadas. Los ensayos que incluían el proceso Fenton se realizaron a un pH de 3, los que incluían US, a una frecuencia de 40 kHz. Además, todos los ensayos se llevaron a cabo a una concentración de 1 mg L^{-1} de CBZ para un tiempo de tratamiento de 45 min. Los resultados relativos a los ensayos de control muestran que la hidrólisis, la acción del H_2O_2 individual, como agente oxidante, la combinación de UV/ Fe^{2+} , la combinación de UV/ H_2O_2 y la fotólisis utilizando una lámpara de luz negra de 6 W que emitía principalmente a 365 nm, remueven 3.9 %, 3.36 %, 5.80 %, 9.93 %, y 1.36 %, respectivamente. El estudio de Alharbi et al. (2017) indica que la CBZ fue resistente a la fotólisis, utilizando una lámpara de 254 nm, con una intensidad de 83 W, siendo necesario agregar una dosis de 0.200 g de H_2O_2 para obtener una remoción del 95 % en 30 min. Si bien, en la presente investigación, con la adición de H_2O_2 no fue suficiente para encontrar remociones superiores al 10 %, debido a que la fotólisis del H_2O_2 ocurre a una longitud de onda de 254 nm o menor, y la lámpara utilizada fue de 365 nm.

Por su parte, el proceso US remueve el 30.8 %, debido a la formación y colapso de las burbujas de cavitación (Zúñiga-Benítez et al., 2014) y, como se describió anteriormente la degradación de un contaminante ocurre en la interfaz de la burbuja de cavitación, donde se encuentra la mayor cantidad de OH[•]. En cuanto al sistema US/H₂O₂, remueve el 39.31 % de CBZ, cuyo porcentaje de remoción se atribuye a que el H₂O₂ tiene una buena capacidad de oxidación, y también actúa como una fuente de OH[•] en presencia de US, al disociar el H₂O₂ en OH[•] (Daware & Gogate, 2020) y al aumentar la generación de estos, aumenta significativamente la remoción de CBZ. En estudios similares, se ha evidenciado el mismo comportamiento al agregar cierta cantidad de H₂O₂ al proceso de US (Chong et al., 2017; Daware & Gogate, 2020; Ying-shih et al., 2010). Respecto al proceso US/Fe²⁺, con un mayor porcentaje de remoción, 50.07 % de CBZ, debido a que en la reacción Fenton es favorecida por el US, que se genera una dosificación continua de H₂O₂ que reacciona con el Fe²⁺ para generar más OH[•], como se observa en las Ecuaciones (23-27) (Rubio-clemente, 2020). Este hecho fue observado en el estudio de Xu et al. (2014), en el que se utiliza US/Fenton para la degradación de di-n-butilo, sin adición de H₂O₂, debido a que es generado *in situ* por el US.



Donde US): ultrasonido.

Por otro lado, el proceso US/UV aumentó la remoción de CBZ, a un 35.6 %, lo cual puede atribuirse a la fotólisis del H₂O₂ generado por la recombinación de OH[•]. El porcentaje de remoción de CBZ utilizando el proceso Fenton es de 42.57 %, debido a la generación de OH[•] por la descomposición catalítica del H₂O₂ por los Fe²⁺. En esta experimentación la relación Fe²⁺/H₂O₂ utilizada fue de 1:5 p/p, que es una relación óptima para la generación de OH[•], siendo las concentraciones de [Fe²⁺] y [H₂O₂] igual a 0,200 mg L⁻¹ y 1.0 mg L⁻¹, respectivamente (Bagal & Gogate, 2014b). Al usar radiación UV con el reactivo de Fenton, se generan más OH[•], siendo acelerada la degradación de DCF, lo que dio como resultado una remoción de 54,74 %. Finalmente, el proceso US/foto-Fenton da el mejor resultado de eliminación de CBZ con un valor de 75,12 %, debido a la generación mejorada de OH[•] a través de los siguientes mecanismos: (1) la reacción de Fenton a partir de la generación y adición de H₂O₂ (Xu et al., 2014); (2) el proceso US/foto-Fenton produce FeOOH²⁺, el cual se puede descomponer en Fe²⁺ en hidropéroxilo por sonólisis, de esta manera el Fe²⁺ puede

seguir reaccionando con el H_2O_2 una vez más, produciendo un mecanismo catalítico de rotación cerrada (Rubio-Clemente, 2020; Shokri, 2018).

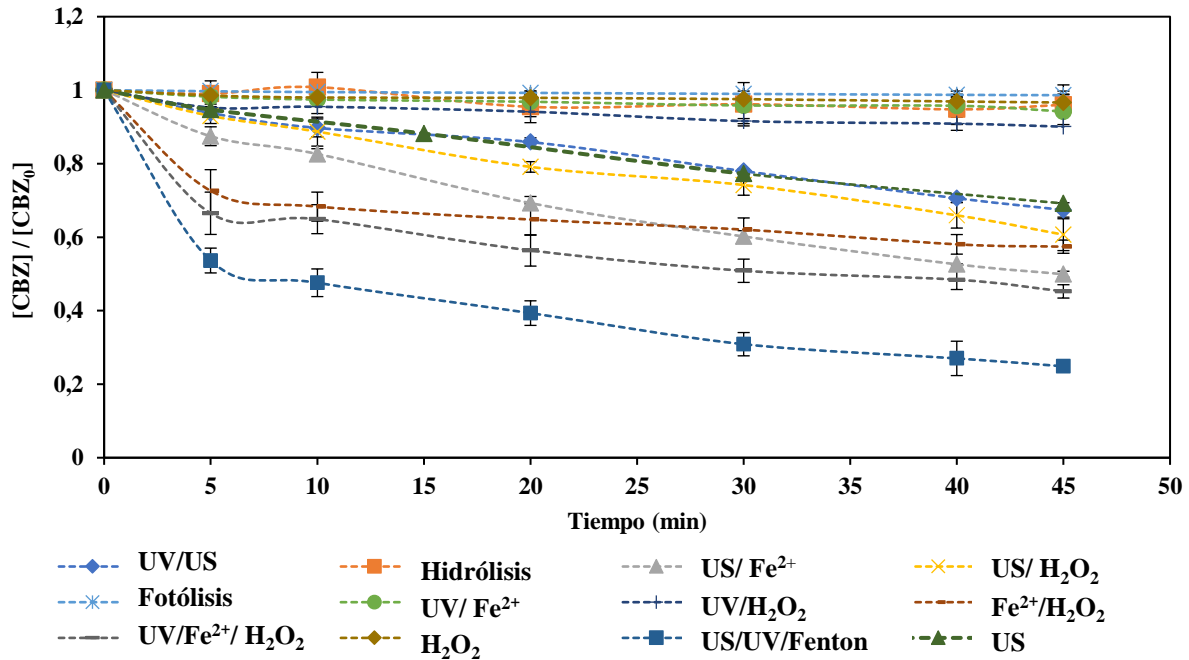
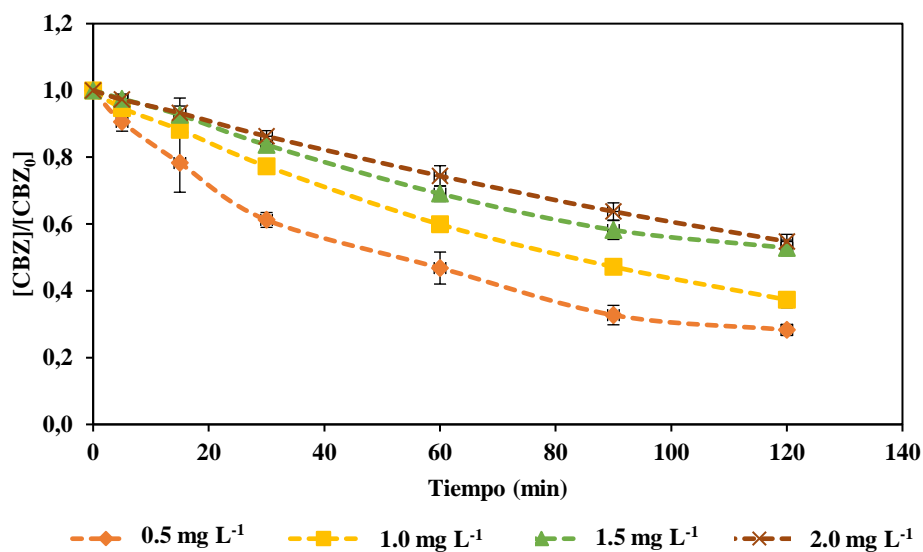


Figura 33. Remoción de CBZ bajo condiciones óptimas ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$, frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; radiación UV = 6 W; pH = 3.0)

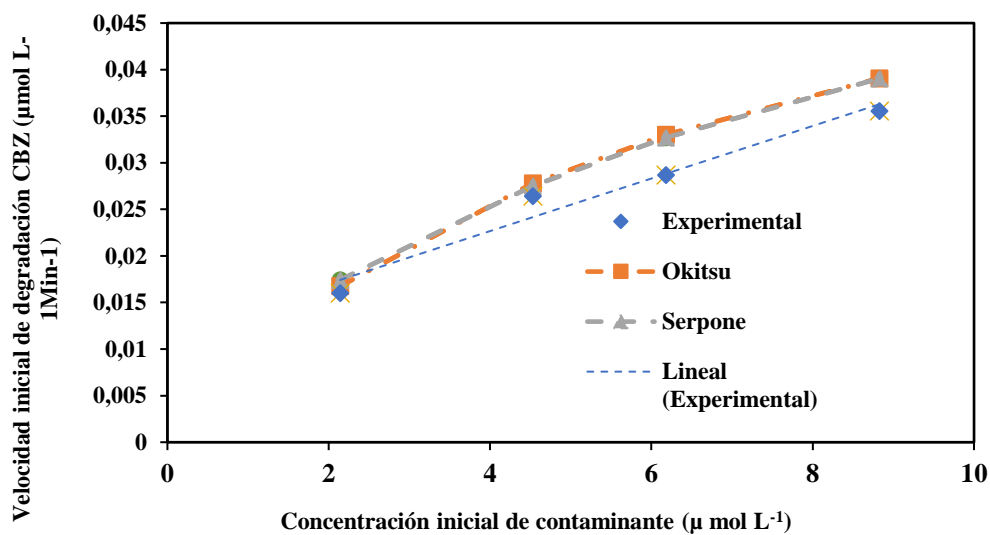
5.6.1. Efecto de la concentración inicial de CBZ

El efecto de la concentración inicial de CBZ fue estudiado en un rango de 0.5 a 2.0 mg L^{-1} . En las Figuras 34a y 35a, se puede apreciar que a medida que aumenta la concentración inicial, el porcentaje de remoción disminuye, tanto para el proceso US, como para el proceso US/foto-Fenton. También se observa en las Figuras 34b y 35b que la velocidad de degradación, en un tiempo de 120 min para US y 45 min para US/foto-Fenton, es la más alta para las concentraciones iniciales de CBZ, lo que indica que no es un modelo cinético de primer orden, como se indicó en el capítulo 4 en el estudio de DCF utilizando US y US/foto-Fenton.

Se utilizaron los modelos de Okitsu et al. (2006) (Ecuación 11) y Serpone & Terzian (1994) (Ecuación 12), para el cálculo de las constantes cinéticas. El estudio de Zú & Pe (2021) también utilizó estos modelos para hallar las constantes cinéticas de remoción de los fármacos cefalexina y doxiciclina usando US, siendo el modelo de Serpone el que mejor se ajustaba a los datos experimentales.

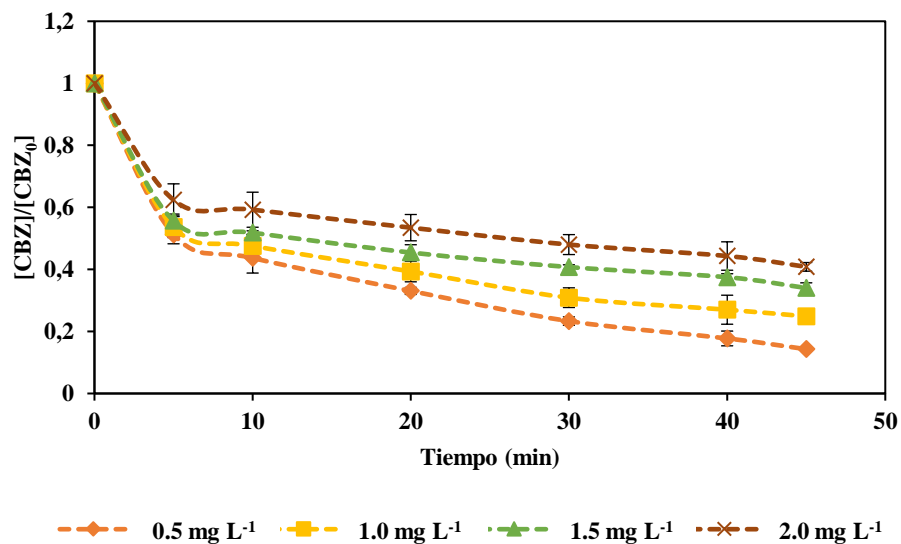


a.

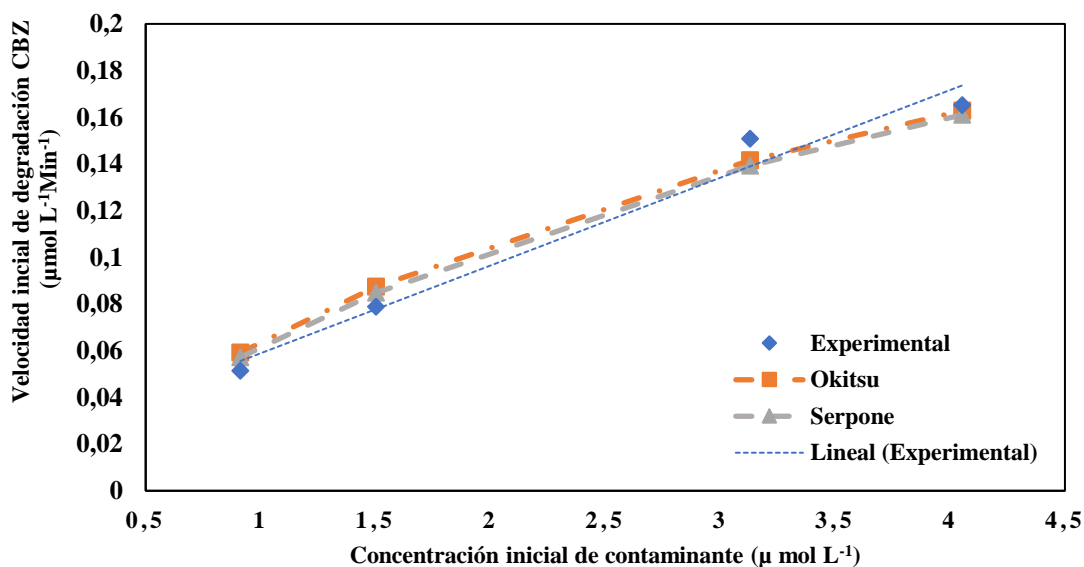


b.

Figura 34. a. Efecto de la concentración inicial de CBZ a través del tiempo para el proceso US **b.** Cinética de degradación de CBZ mediante el proceso US empleando diferentes modelos ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia = 50 W; tiempo de reacción= 120 min; pH = 3).



a.



b.

Figura 35. a. Efecto de la concentración inicial de CBZ a través del tiempo para el proceso US/foto-Fenton b. Cinética de degradación de CBZ empleando diferentes modelos para ultrasonido US/foto-Fenton ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$, frecuencia = 40 kHz, potencia = 50 W; $[Fe^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; radiación UV = 6 W, pH = 3.0).

De esta manera, los datos obtenidos en la presente investigación se adecuaron a estos dos modelos mencionados anteriormente, y se compararon entre sí, además de incluir el modelo de pseudo-primer orden, debido a que en varios estudios mencionados en el capítulo 4, en los que se implementa el US como POA se ajustan los datos a una cinética de pseudo-primer orden. Los modelos se analizaron mediante un modelo de regresión no lineal utilizando la función Solver de Microsoft Excel. Los resultados se reportan en la Tabla 22, en la que se observa que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales obtenidos es el modelo

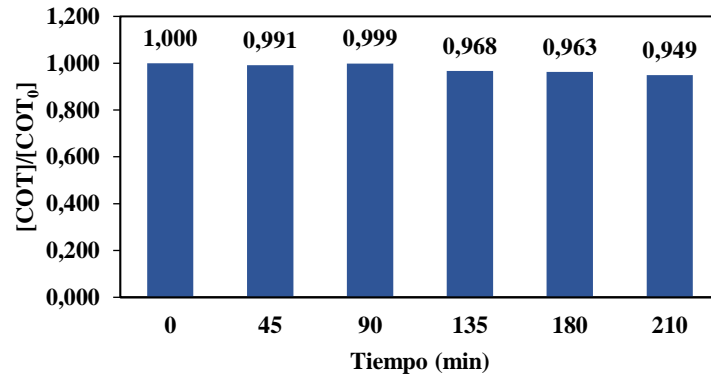
de Serpone et al. (1994), con un coeficiente R^2 de 0.9755. Esto podría ser indicativo de que la CBZ se degrada principalmente en la interfaz de la burbuja de cavitación y solo una pequeña parte a través de la reacción con los OH^{\bullet} en el seno de la solución. En el proceso US/foto-Fenton, ocurre lo mismo; es decir, nuevamente, el modelo que mejor se ajusta es el modelo de Serpone et al. (1994) con un R^2 de 0.9896, siendo su ajuste mucho mejor que el resultado arrojado por el modelo de Okitsu et al. (2006), que es de 0,9968

Tabla 22. Constantes de equilibrio para la CBZ.

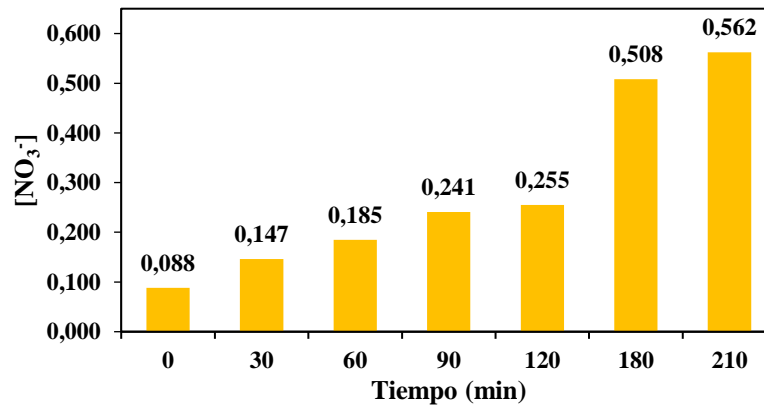
Constantes de equilibrio para Cbz	US			US/foto-Fenton		
	Modelo de pseudo-primer orden	Modelo de Okitsu	Modelo de Serpone	Modelo de pseudo-primer orden	Modelo de Okitsu	Modelo de Serpone
K ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.0028	0.068	0.072	0.0376	0.3313	0.3436
K ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		0.152	0.106		0.2384	0.2168
K_b ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)			0.004			0.0005
R^2	0.9606	0.9606	0.9755	0.9747	0.9882	0.9896

5.6.2. Mineralización

Para la CBZ, se evaluó la evolución en el tiempo de tratamiento del contenido de nitratos (NO_3^-), y contenido de carbono orgánico total (COT). En las Figuras 36 y 37, se evidencia la variación de COT y de NO_3^- , en función del tiempo de las muestras analizadas. Las Figuras 36a y 37a indican que el porcentaje de mineralización para los dos POA evaluados es mínima en un tiempo de 220 min para el US y 60 min para el proceso US/foto-Fenton. Estudios en los que se han utilizado US como tratamiento muestran resultados similares, Rao et al. (2016) encontraron que solo el 10 % de 0,025 mM de CBZ se mineralizó al utilizar el proceso US/UV, con una frecuencia de 200 kHz, esto fue debido a la formación de subproductos orgánicos de degradación recalcitrantes, que resultaron más tóxicos que la CBZ. Por su parte, Braeutigam et al. (2012) utilizaron la combinación de cavitación acústica con cavitación hidrodinámica para la degradación de 32 mg L^{-1} de CBZ, y solo se observó el 20 % de mineralización en 180 min. En el estudio de Zú & Pe (2021), la mineralización para cefalexina y doxiciclina fue del 18 % y 8 %, respectivamente, utilizando el proceso de US a una frecuencia de 40 kHz.

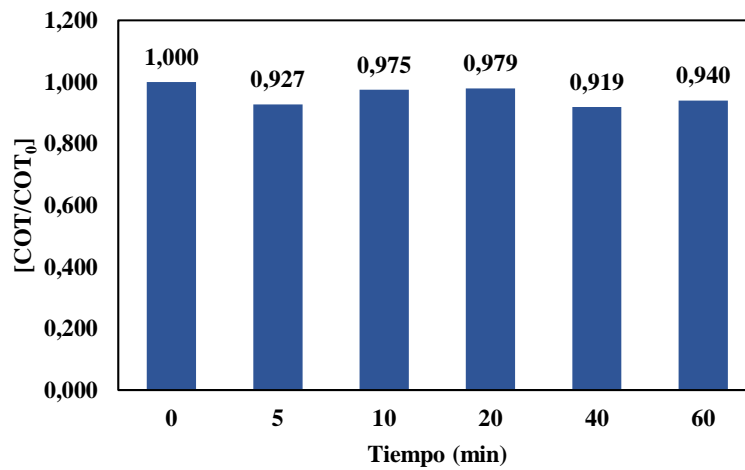


a.



b.

Figura 36. Mineralización de CBZ usando US. **a.** Evolución a lo largo del tiempo del carbono orgánico total (COT), **b.** nitratos (NO₃⁻) y **c.** cloruros (Cl⁻). ([CBZ]₀ = 1.0 mg L⁻¹; frecuencia = 40 kHz; potencia 50 W; tiempo de reacción = 120 min; pH = 7).



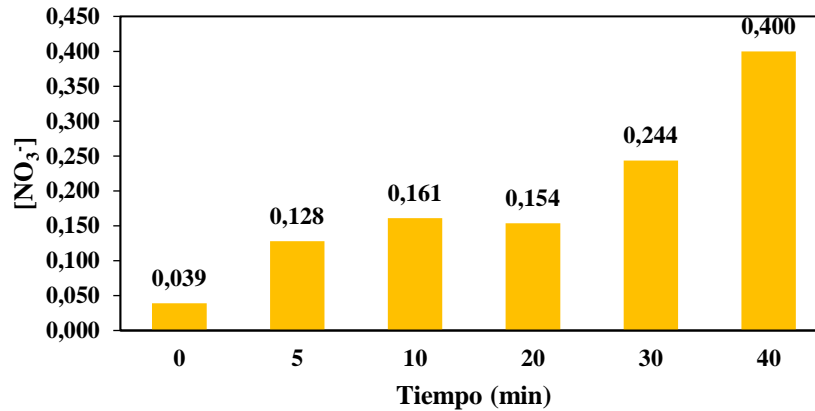


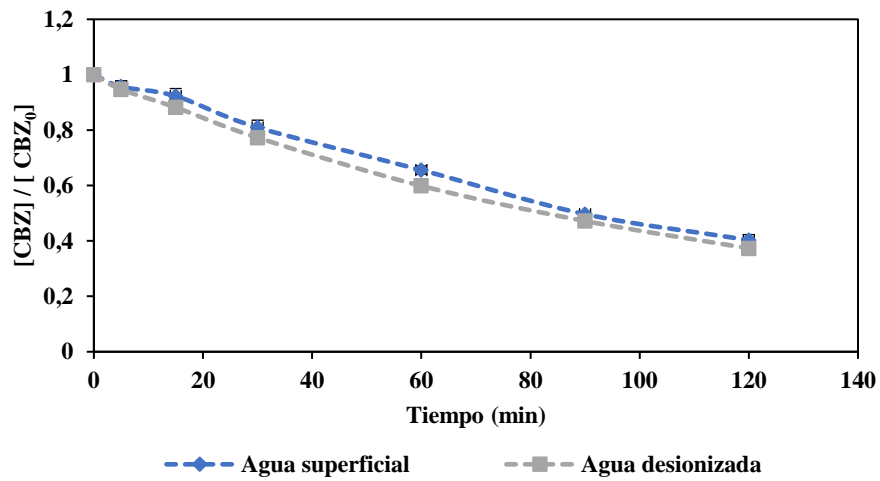
Figura 37. Mineralización de CBZ usando US. **a.** Evolución a lo largo del tiempo del carbono orgánico total (COT), **b.** nitratos (NO₃⁻) y **c.** cloruros (Cl⁻). ([CBZ]₀=1.0 mg L⁻¹; frecuencia = 40 kHz; potencia= 50 W; [Fe²⁺] = 0.150 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 0.750 mg L⁻¹; pH = 3.0; radiación = 6W).

5.6.3. Efecto matriz

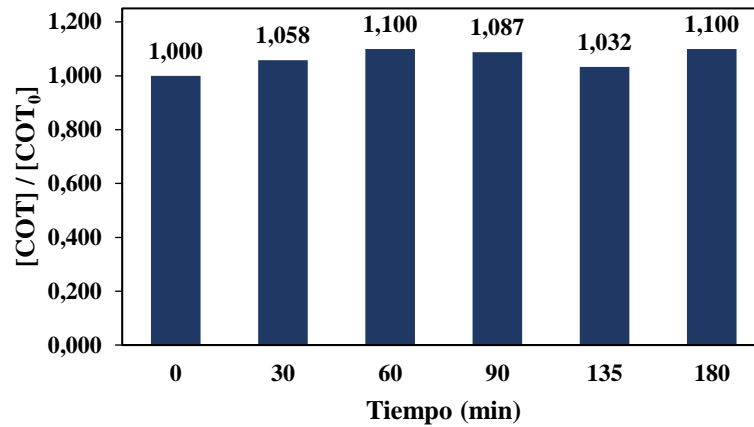
Se evaluó la remoción de CBZ con el agua superficial de la vereda Popalito, ubicada en Barbosa (Antioquia), con las características fisicoquímicas que se observan en la Tabla 15. Se utilizaron ambos procesos (US y US/foto-Fenton) bajo condiciones de operación óptimas.

En la Figura 38a, se observa que la remoción de CBZ en agua superficial mediante la aplicación del proceso US es de 59.68 %, mientras que en agua desionizada es de 62.7 %, con una diferencia del 3.01 %, y con el proceso US/foto-Fenton, en agua desionizada es del 75.1 %, y para agua superficial es del 66.7 %, con una diferencia del 8.39 % (Figura 39a). La ligera disminución en la remoción de CBZ, es debido a que los OH[•] reaccionan con los Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄ contenidos en el agua superficial (Tabla 15). Arvaniti et al., 2020, comprobaron un comportamiento similar en la degradación usando US, a medida que la matriz de agua era más compleja, es decir, de agua embotellada, a agua residual diluida y a agua residual, disminuía la tasa de degradación de la trimetoprima, debido a la presencia de diversas sustancias inorgánicas que compiten por los OH[•].

Las Figuras 38b y 39b, muestran la mineralización de agua superficial de los dos POA evaluados. Como puede observarse, tanto para el proceso US, como para el sistema combinado US/foto-Fenton, la remoción de COT es menor al 5.0 %, y como la CBZ se degradó en cierta proporción, esto indica que se forman subproductos orgánicos persistentes que no permiten disminuir el COT.

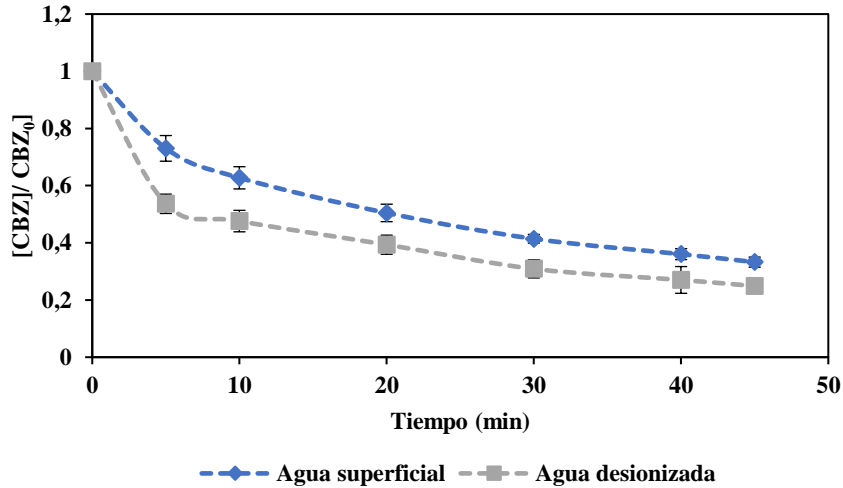


a.



b.

Figura 38. Remoción de CBZ en agua superficial utilizando US **a.** Remoción de CBZ. **b.** Mineralización de CBZ. ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz; potencia 50 W; tiempo de reacción = 120 min; pH = 7)



a.

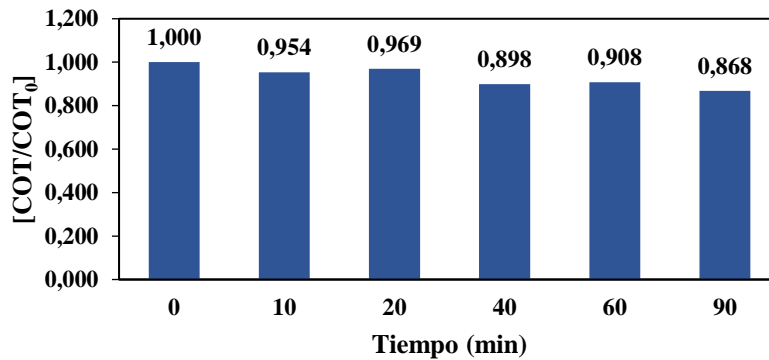


Figura 39. Remoción de CBZ en agua superficial utilizando US/ foto-Fenton **a.** Remoción de CBZ. **b.** Mineralización de CBZ en agua superficial. ($[CBZ]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; frecuencia = 40 kHz, potencia= 50 W; $[Fe^{2+}]=0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]=0.750 \text{ mg L}^{-1}$, pH= 3.0; radiación = 6W).

5.7. CONCLUSIONES

El porcentaje de remoción máxima de 1 mg L^{-1} de CBZ, bajo condiciones optimizadas (pH de 7, potencia de 50 W, equivalente a una densidad de potencia de $46,6 \text{ W L}^{-1}$) para el proceso US fue del 62.7 % en un tiempo de tratamiento de 120 min. Con la combinación del proceso de US con el sistema foto-Fenton, se obtuvo una remoción de 75.13 % en 45 min bajo condiciones optimizadas (potencia de 46.6 W L^{-1} , pH de 3, concentración de H_2O_2 de 0.750 mg L^{-1} y concentración de Fe^{2+} de 0.150 mg L^{-1}). Es evidente que el proceso combinado US/foto-Fenton, en comparación con el solo US, es más eficiente y muestra mejores resultados de remoción de CBZ. Esto debido a que el proceso con las condiciones de operación adecuadas permite una mayor generación de OH^{\bullet} , quienes son responsables de la oxidación en mayor medida de la CBZ.

Los modelos cinéticos utilizados para la degradación de CBZ fueron el de Okitsu, el cual considera que la reacción con los OH^{\bullet} pueden ocurrir en la superficie de la burbuja, y el modelo de Serpone, el cual además de considerar lo anterior, tiene en cuenta las reacciones que suceden en el seno de la solución. El segundo modelo tuvo un mejor ajuste estadístico para los dos POA utilizados, con un valor de la constante cinética de $0.072 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ y $0.343 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ para los procesos US y US/foto-Fenton, respectivamente. Este hecho indica que la degradación tiene lugar sobre la superficie de la burbuja y solo una pequeña parte en el seno de la solución. De esta manera, la tasa de remoción del contaminante de interés depende de la concentración inicial de este.

Se evidencia que la mineralización de la CBZ es baja, debido a la formación de subproductos orgánicos de degradación persistentes (Capítulo 7). En este sentido, es recomendable aumentar la concentración de H_2O_2 y Fe^{2+} para el tratamiento con el proceso US/foto-Fenton y para futuras investigaciones se propone variar la relación de la dosis suministrada de Fe^{2+} y H_2O_2 en términos de concentración, para la degradación de estos subproductos y poder llegar a una mineralización completa del contaminante de interés. Por otro lado, la remoción de CBZ está influenciada por el tipo de matriz utilizada. En este estudio, se utilizó una matriz de agua superficial y se observó que los iones presentes en esta agua reaccionan con el OH^{\bullet} , lo que da como resultado una disminución del porcentaje de remoción de CBZ, removiendo 59.68 % al utilizar el proceso US, y 66.74 % al utilizar el sistema combinado US/foto-Fenton.

6. REMOCIÓN DE DICLOFENACO Y CARBAMAZEPINA A TRAVÉS DEL PROCESO FOTO-FENTON

6.1. RESUMEN

Se estudió la degradación de 1.00 mg L^{-1} de carbamazepina (CBZ) a través del proceso foto-Fenton, utilizando un equipo que simula el espectro solar. Se optimizaron las condiciones de operación utilizando la metodología de superficie respuesta, y se evaluaron la influencia de la concentración de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y la concentración de ion ferroso (Fe^{2+}), siendo cada uno de estos importantes en la remoción de contaminantes orgánicos. Se obtuvo una remoción de 96.4 de CBZ. Se realizaron análisis de mineralización, obteniendo resultados $<15.0 \%$. La constante cinéticas se obtuvo a través de un modelo de pseudo primer orden, el valor de esta fue $0.0182 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$. Se analizó la degradación de CBZ en agua superficial, así como la influencia de la matriz en la disminución del rendimiento de degradación del DCF.

6.2. INTRODUCCIÓN

La CBZ y el DCF son compuestos farmacéuticos catalogados como contaminantes emergentes (CE), los cuales se definen como un grupo de contaminantes sintéticos o sustancias químicas naturales que su uso no es controlado, pero tiene el potencial de entrar al medio ambiente y causar efectos adversos ecológicos o en la salud humana (Geissen et al., 2015).

Cabe destacar que el uso excesivo de estos compuestos se da por sus propiedades analgésicas y antiinflamatorias del DCF y anticolvulsionantes de la CBZ. Debido a este exceso de uso, estos compuestos han sido ampliamente detectados en diferentes cuerpos de aguas (Gallego-Ríos & Peñuela, 2021; Gao et al., 2019; Janet Gil et al., 2012; Serna-Galvis et al., 2019; Vieno & Sillanpää, 2014). Los CE llegan a los cuerpos de agua y a los suelos por escurrimientos agrícolas, vertidos de aguas residuales domésticas e industriales, llegando finalmente a las plantas de tratamientos de aguas residuales (PTAR). Una vez en la PTAR, la mayoría de estas instalaciones son incapaces de eliminar este tipo de contaminantes, por sus características químicas. Así, llegan a los efluentes sin tratar o acumulándose en los biosólidos que finalmente se descargan en suelos receptores o en cuerpos de aguas (Dhodapkar & Gandhi, 2019). La presencia de estos fármacos ha alcanzado cantidad de impactos ecológicos negativos en organismos acuáticos, varias investigaciones han estudiado la toxicidad del DCF y la CBZ, y evidencian, como se ha expuesto en los capítulos anteriores, como los peces están siendo afectados.

Existen alternativas, para el tratamiento de este tipo de CE, como lo son los POA, que son métodos basados en la generación de radicales libres, como los radicales hidroxilo (OH^{\bullet}), los cuales permiten la degradación de contaminantes tóxicos y difíciles de degradar, alcanzando inclusive la mineralización completa de los compuestos presentes en el agua (Kwarciak-koźłowska, 2019). Uno de los procesos más utilizados, es el proceso foto-Fenton, el cual acelera la reacción Fenton, que utiliza Fe^{2+} y H_2O_2 , para producir OH^{\bullet} (Verma & Haritash, 2019). Comparadas con otras tecnologías, este proceso tiene un rango amplio de aplicación, rápida degradación y mineralización, es amigable con el medio ambiente, ya que utiliza un oxidante amigable como lo es el H_2O_2 y un catalizador no tóxico (Fe^{2+}), y los subproductos generados suelen ser menos tóxicos (Hong et al., 2020).

De esta manera, en el presente estudio se investigó el efecto de las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 en el proceso foto-Fenton, para la degradación de DCF y CBZ, cada uno por separado. Además, se evaluó el efecto de la concentración inicial de los fármacos en la capacidad de oxidación del proceso foto-Fenton, mediante el análisis de la cinética de degradación. Finalmente, con fines de extrapolación de los resultados

obtenidos a mayor escala, se evaluó la capacidad de degradación del sistema de DCF y CBZ en una matriz real bajo condiciones de operación óptimas.

6.3. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE DEGRADACIÓN DE DCF Y CBZ EMPLEANDO EL PROCESO FOTO-FENTON.

Los factores considerados en el proceso foto-Fenton fueron concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 . En las Tablas 23 y 24, se observan los experimentos realizados y los resultados correspondientes al porcentaje de remoción de DCF y CBZ, en un tiempo de 15 min de tratamiento, para cada ensayo realizado bajo el tratamiento foto-Fenton, respectivamente.

Los resultados del análisis ANOVA se detallan en la Tabla 25.

Tabla 23. Diseño experimental para la degradación de DCF empleando el proceso foto-Fenton. ($[\text{DCF}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

Ensayo	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	Porcentaje de remoción de DCF (%)	Desviación estándar (%)
1	0.10	1.00	59.8	3.19
2	0.20	0.50	56.6	2.56
3	0.10	0.75	56.0	2.95
4	0.10	0.50	46.0	1.07
5	0.15	0.75	55.5	2.08
6	0.15	0.75	55.8	6.14
7	0.15	0.75	58.0	5.49
8	0.15	0.50	47.7	4.03
9	0.20	1.00	76.4	2.66
10	0.15	1.00	68.7	0.38
11	0.20	0.75	63.8	1.90

Tabla 24. Diseño experimental para la degradación de CBZ empleando el proceso foto-Fenton. ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

Ensayo	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	Porcentaje de remoción de CBZ (%)	Desviación estándar (%)
1	0.10	0.75	59.0	3.18
2	0.05	0.50	36.6	1.61
3	0.15	0.50	54.9	3.60
4	0.15	0.25	53.9	1.05
5	0.15	0.75	63.9	5.94
6	0.05	0.25	22.4	1.59
7	0.10	0.25	43.7	3.23
8	0.05	0.75	26.4	7.17

9	0.10	0.50	55.2	3.25
10	0.10	0.50	54.8	3.60
11	0.10	0.50	58.5	1.85

Los resultados de la prueba ANOVA (Tablas 25 y 26) muestran que los parámetros estadísticamente significativos fueron la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 , para el DCF, y para la CBZ la concentración de Fe^{2+} .

Tabla 25. ANOVA para el modelo desarrollado para el proceso foto-Fenton . ($[\text{DCF}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

Fuente	Razón-F	Valor-P
A: $[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})	43.12	0.0012
B: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	104.11	0.0002
AA	3.08	0.1395
AB	1.83	0.2337
BB	0.28	0.6196

Tabla 26. ANOVA para el modelo desarrollado para el proceso foto-Fenton. ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

Fuente	Razón-F	Valor-P
A: $[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})	53.27	0,0008
B: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	5.95	0.0586
AA	10.74	0.0220
AB	0.38	0.5626
BB	2.11	0.2065

Los modelos obtenidos se representan a través de las Ecuaciones 28 y 29, para la remoción de DCF y CBZ a través del proceso foto-Fenton, respectivamente.

$$\% \text{Remoción DCF} = 53.5105 - 260.926 X + 1.23474Y + 964.421 X^2 + 118.4XY + 11.6168 Y^2 \quad (28)$$

$$\% \text{Remoción CBZ} = -34.7367 + 1034.27 X + 78.5346Y - 4019.63 X^2 + 120.98XY \pm 71.1853 Y^2 \quad (29)$$

Donde, X y Y corresponden a la concentración de Fe^{2+} y concentración de H_2O_2 aplicados, respectivamente.

Se obtuvo un R^2 de 96.8 % (Ecuación 28) y 93.8 % (Ecuación 29). Las pruebas de verificación de supuestos (Shapiro-Wilk, Durbin-Watson, Barlett) se muestran en la Tabla 27. Los resultados indican una distribución normal, que las varianzas no presentan diferencias significativas y que los modelos son independientes. Por lo tanto, los modelos de regresión explicativos de la aplicación del proceso foto-Fenton obtenidos son adecuados y predicen el porcentaje de remoción de DCF y CBZ.

Tabla 27. Valores-P asociados a los supuestos de validación de los modelos obtenidos para el proceso foto-Fenton

	Supuesto de normalidad	Supuesto de homocedasticidad	Supuesto de independencia
Prueba aplicada	Valor-P		
	Shapiro-Wilk	Durbin-Watson	Barlett
DCF	0.316	0.803	[H ₂ O ₂]: 0.793 [Fe ²⁺]: 0.705
CBZ	0.857	0.963	[H ₂ O ₂]: 0.970 [Fe ²⁺]: 0.454

En las Figuras 40 y 41, se representan los efectos principales, así como el diagrama de Pareto. Se observa que la concentración de H₂O₂ y la concentración de Fe²⁺, tienen una influencia positiva en la remoción de CBZ; es decir, esta aumenta cuando estos factores se encuentran en el nivel más alto. De la figura 40a también se puede inferir que, si se aplicaran concentraciones más altas de Fe²⁺ y H₂O₂, el porcentaje de remoción disminuiría o permanecería igual.

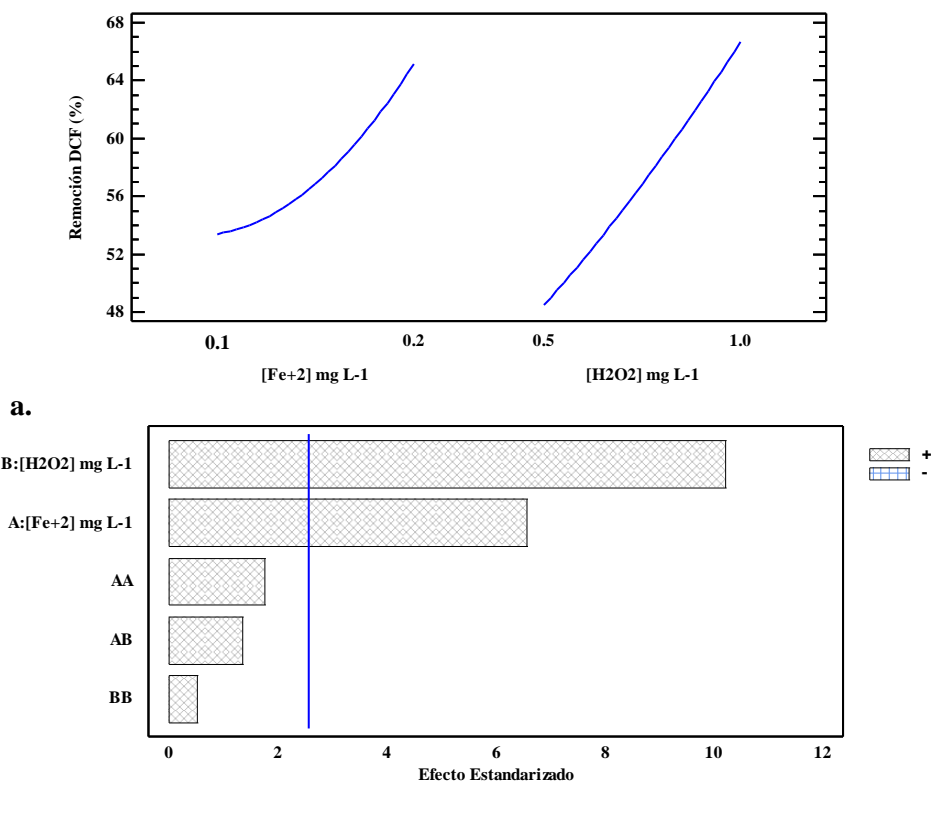
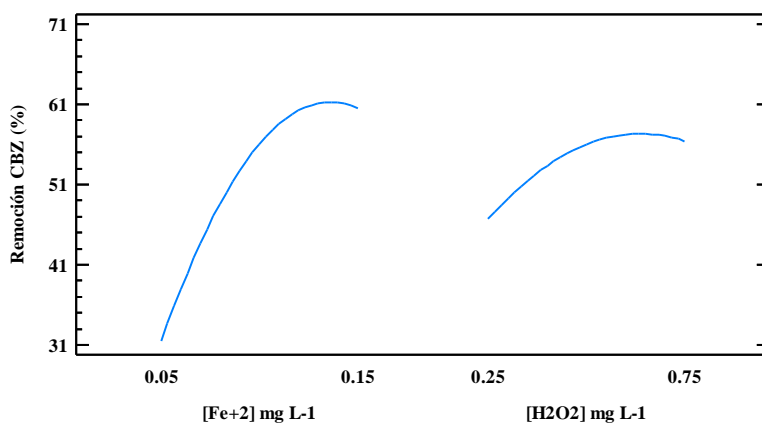
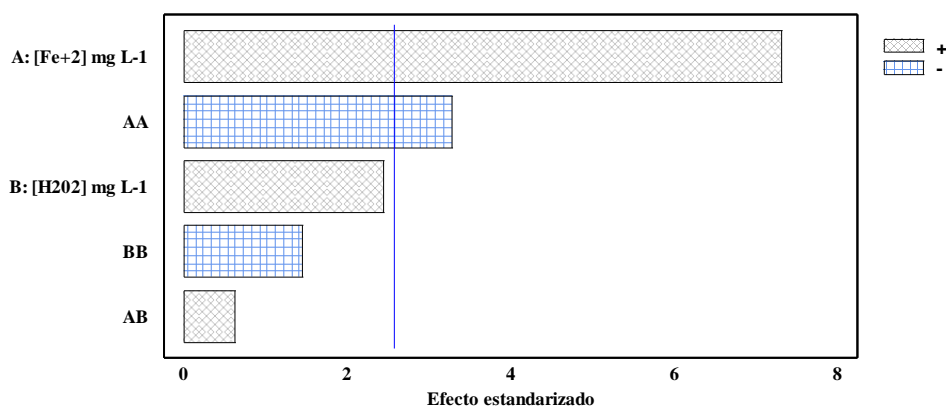


Figura 40. a. Gráfico de efectos principales **b.** y diagrama de Pareto para el modelo de regresión que describe el % de remoción de DCF empleando foto-Fenton ([DCF]₀ = 1.0 mg L⁻¹; Irradiancia= 450 W m⁻²; [Fe²⁺]=0.100,0.150,0.200 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 0.500,0.750, 1.00 mg L⁻¹; tiempo de reacción = 15 min; pH = 3).



a.



b.

Figura 41. a. Gráfico de efectos principales b. y diagrama de Pareto para el modelo de regresión que describe el % de remoción de CBZ empleando foto-Fenton ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min; pH=3).

Los gráficos de superficie respuesta de los modelos de regresión construidos (Ecuaciones 28 y 29) se aprecian en las Figuras 42 y 43. Puede observarse que, los valores óptimos tanto para la remoción de DCF como de CBZ se consiguen al operar bajo las concentraciones más altas de Fe^{2+} y H_2O_2 con las que se realizaron los experimentos.

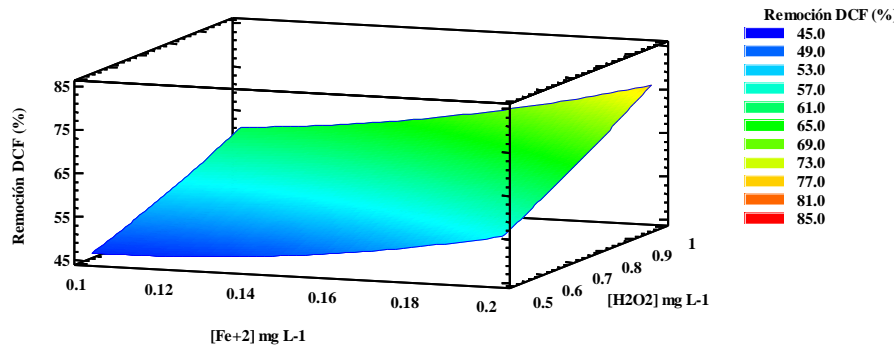


Figura 42. Gráfico de superficie respuesta estimada para la degradación de DCF empleando foto-Fenton ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; Irradiancia= 425 W m^{-2} ; $[Fe^{2+}] = 0.100, 0.150, 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.500, 0.750, 1.00 \text{ mg L}^{-1}$ tiempo de reacción = 15 min).

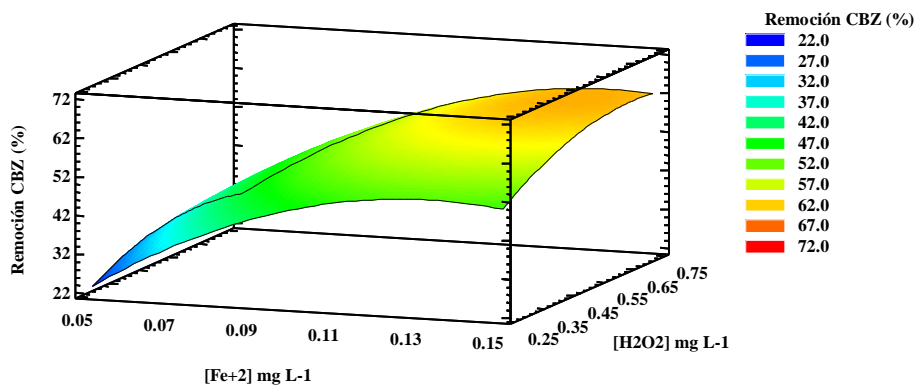


Figura 43. Gráfico de Superficie respuesta estimada para la degradación de CBZ empleando foto-Fenton ($[CBZ]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; Irradiancia = 450 W m^{-2} ; ; $[Fe^{2+}] = 0.05, 0.100, 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.250, 0.500, 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; tiempo de reacción = 15 min).

En la Tabla 28 se puede observar las condiciones óptimas de operación para la remoción máxima de DCF y CBZ, con los modelos estimados.

Tabla 28. Condiciones óptimas de operación, y porcentaje de remoción de DCF y CBZ estimado con los modelos experimentales obtenidos.

Proceso	Compuesto	Factor	Valor óptimo	Remoción estimada (%)	Remoción experimental (%)	Error estimado (%)
Foto-Fenton	DCF	$[Fe^{2+}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	0.20	76.4	76.4	0.0
		$[H_2O_2] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	1.00			
	CBZ	$[Fe^{2+}] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	0.139	63.3	63.9	0.95
		$[H_2O_2] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	0.670			

6.4. PARAMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTO-FENTON

6.4.1. Efecto de la concentración inicial de H_2O_2

El efecto de la concentración de H_2O_2 se observó variando la concentración en 0.500, 0.750 y 1.00 $mg L^{-1}$ para la eliminación de DCF y 0.250, 0.500 y 0.750 $mg L^{-1}$ para la eliminación de CBZ. En las Figuras 40 a y 41 a, se observa el gráfico de efectos principales, un incremento en la concentración de H_2O_2 conduce a una mayor eliminación de cada compuesto, debido a una mayor generación de radicales OH^{\bullet} . Para el DCF, un aumento en la concentración de H_2O_2 de 0.500 a 1.00 $mg L^{-1}$ genera remociones de 47.7 % a 68.71 %, respectivamente. Para la CBZ hubo un aumento de 43.73 % a 56.16 %, al aumentar la dosis de H_2O_2 de 0.250 a 0.500 $mg L^{-1}$; sin embargo, al aumentar la dosis de H_2O_2 a 0.750 $mg L^{-1}$ el aumento en la remoción de CBZ no se mostró significativo obteniendo un porcentaje de remoción de 58.95 %. De esta manera, por el gráfico de efectos principales se puede deducir que si se hubiera utilizado una concentración de H_2O_2 un poco más alta a 0.750 $mg L^{-1}$ posiblemente se hubiera presentado un efecto inhibitorio y la remoción hubiera disminuido, atribuido a la recombinación de OH^{\bullet} , como se expresa en la Ecuación 10.

En estudios similares se observa también el mismo comportamiento, Jaramillo-Baquero et al., (2020) reportaron la degradación de 1.0 $mg L^{-1}$ de azitromicina usando el proceso foto-Fenton, bajo una irradiancia de 500 $W m^{-2}$ en un tiempo de 30 min, comprobando mediante la gráfica de efectos principales que el porcentaje de remoción aumentó significativamente; sin embargo, un exceso de concentración de H_2O_2 provocó un efecto inhibitorio debido al atrapamiento o barrido de los OH^{\bullet} . El mismo efecto se observó en el estudio llevado a cabo por Ali et al. (2018) para la eliminación de 21.16 μM de CBZ con una lámpara de mercurio de baja presión de 15 W de potencia.

6.4.2. Efecto de la concentración inicial de Fe^{2+}

El efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} se estudió en un rango de 0.100 a 0.200 $mg L^{-1}$ (0.100, 0.150 y 0.200 $mg L^{-1}$) para la eliminación de DCF. En la Figura 40a, se observa el gráfico de efectos principales que a medida que aumenta la dosis de iones de Fe^{2+} , el porcentaje de remoción incrementa de 56.0 % a 63.8 % (concentración de H_2O_2 constante = 0,75 $mg L^{-1}$). Este fenómeno puede ser debido a que la presencia de iones de Fe^{2+} influye en el proceso de oxidación, ya que el hierro actúa como catalizador y mejora el proceso oxidativo; por esta razón, a mayor concentración de iones Fe^{2+} , aumenta la generación de OH^{\bullet} , y a su vez la eficiencia de remoción (Taylor et al., 2014). Sin embargo, para la CBZ, con la cual se usaron niveles de 0.05, 0.100 y 0.150 $mg L^{-1}$, se observa en el gráfico de efectos principales (Figura 41 a) que su remoción aumenta de 36.6 % a 55.2 % al aumentar la concentración de 0.05 a 0.100 $mg L^{-1}$. No obstante, al continuar

aumentando la concentración a 0.150 mg L^{-1} , el porcentaje de remoción disminuyó a 54.9 %, lo que indica un efecto inhibitorio al incrementar aún más la concentración de catalizado. Cabe reseñar que altas dosis de Fe^{2+} podrían reaccionar con los OH^{\bullet} producidos, reduciendo el número de radicales disponibles para la oxidación del compuesto a tratar (Nelson & Benítez, 2016).

Villota et al. (2021) estudiaron los cambios de turbidez en la oxidación de 50 mg L^{-1} de CBZ, a través del proceso foto-Fenton, comprobando que al aumentar la dosis del catalizador de 5.0 a 40.0 mg L^{-1} , incrementó la turbidez, aunque en el estudio no afectó el mecanismo de degradación, es de suma importancia no exceder la concentración de Fe^{2+} , ya que podría precipitarse el Fe^{2+} , y así aumentar la turbidez de la solución, de tal manera que impedirá la entrada de la radiación, y esto afectaría la oxidación del compuesto a remover, por lo tanto, disminuirá la eficiencia del proceso.

6.5. DEGRADACIÓN DE CARBAMAZEPINA Y DICLOFENACO EMPLEANDO CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS

Se realizaron diferentes ensayos de control sobre la remoción de DCF y CBZ, ensayos de mineralización, se analizó el efecto de la concentración inicial de ambos fármacos y se determinó la cinética de reacción bajo condiciones de operación optimizadas.

En las Figuras 44 y 45 se aprecian los resultados de los experimentos de control realizados bajo condiciones optimizadas. Los ensayos se realizaron a un pH de 3, una irradiancia de 425 y 450 W m^{-2} . Además, todos los ensayos se llevaron a cabo a una concentración de 1 mg L^{-1} para ambos compuestos y en un tiempo de tratamiento de 30 min. Los resultados muestran que la hidrólisis, la acción del H_2O_2 individual, como agente oxidante, para los dos compuestos muestran remociones menores al 5 %. Así mismo, la CBZ fue persistente bajo la presencia de radiación solar simulada (irradiancia de 450 W m^{-2}), ya que se alcanzó un 25.2 % de remoción en 60 min, mientras que para el DCF se obtuvo una remoción de 47.15 %. Resultados similares obtuvieron Alharbi et al. (2017), quienes con radiación UV de 83 W y una intensidad de 1.04 W cm^{-2} , para la degradación de 4 compuestos farmacéuticos, la CBZ presentó resistencia a la degradación, mientras que para el DCF se obtuvo una remoción completa en un tiempo de 3 min. Malato & Gernjak (2005) observaron también la remoción del 70 % de DCF utilizando una lámpara UV de 30 W m^{-2} . Por otro lado, Ali et al., (2018) mencionaron que la alta resistencia que presenta la CBZ a la fotólisis es atribuida a la presencia del grupo amida (R-CONH_2) en la molécula. La combinación de UV- Fe^{2+} logró una remoción del 28.2 % para el DCF (Figura 44), en el presente trabajo, y 39.4 % para la CBZ (Figura 45), puesto que la adición de Fe^{2+} mejora el proceso de remoción de los compuestos debido a la oxidación de Fe(II) a Fe(III) por el O_2 bajo la

radiación UV (Ecuación 1-5) , el cual permite la formación de OH^\bullet altamente oxidantes (Liu Ning et al., 2015; Qiu et al., 2019).

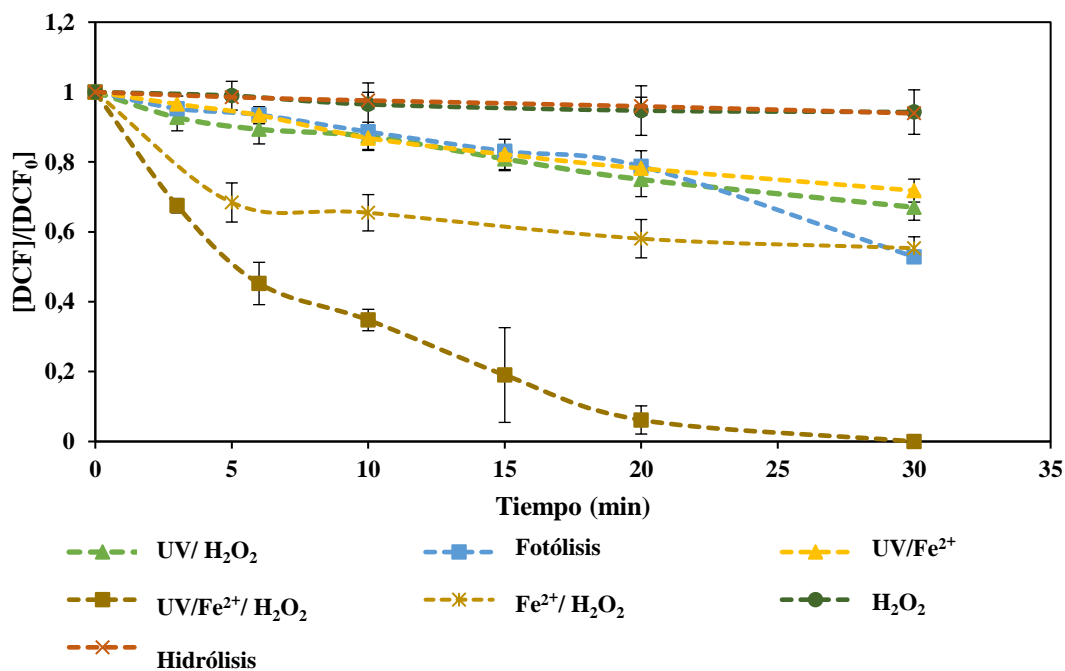


Figura 44. Remoción de DCF bajo condiciones óptimas ($[\text{DCF}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{UV} = 425 \text{ W m}^{-2}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 3.0$).

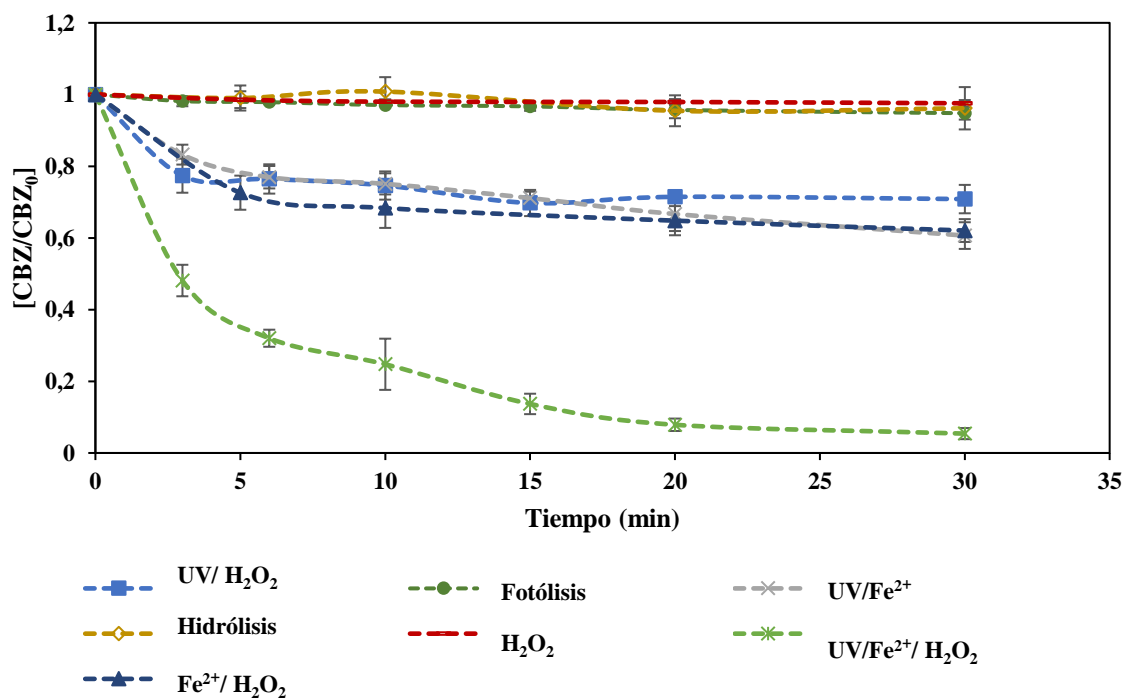


Figura 45. Remoción de CBZ bajo condiciones óptimas ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{UV} = 450 \text{ W m}^{-2}$;

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}; \text{pH} = 3.0).$$

El sistema UV/H₂O₂ remueve el 32.98 % y 29.17 % de DCF y CBZ, respectivamente. La fotólisis del H₂O₂ permite una mayor generación de OH^{*} (Alharbi et al., 2017; Ali et al., 2018; Rubio-Clemente et al., 2019; Vogna et al., 2004).

El porcentaje de remoción de DCF y CBZ utilizando el proceso Fenton es de 48.1 y 42.6 %, respectivamente. Estos resultados están asociados a la producción de OH^{*} debido a la descomposición catalítica del H₂O₂ por los iones Fe²⁺. En esta experimentación, también la relación Fe²⁺/H₂O₂ utilizada fue de 1:5 p/p, como en los capítulos anteriores, como se reporta en el estudio realizado por Bagal & Gogate (2014b), en el que mencionan que dicha relación podría ser la óptima para la generación de OH^{*}. En el presente estudio la concentración de Fe²⁺ fue 0.200 y 0.150 mg L⁻¹ para DCF y CBZ, y la concentración de H₂O₂ igual a 1.0 y 0.750 mg L⁻¹ para DCF y CBZ, respectivamente. Al combinar radiación UV y el reactivo de Fenton, se acelera la oxidación de los iones Fe²⁺, por ende, aumenta la generación de OH^{*}, lo que da como resultado una remoción cercana al 100 % y 94.6 % para DCF y CBZ, respectivamente, en un tiempo de 30 min. Expósito et al. (2018) reportaron una remoción de 100 % de 15 mg L⁻¹ de CBZ, utilizando luz solar para acelerar la reacción Fenton. Por su parte, Alalm et al. (2015), quienes también utilizaron un simulador solar como fuente de luz, obtuvieron resultados del 100 % de remoción de 3 compuestos farmacéuticos (amoxicilina, paracetamol y DCF), en un tiempo de 120 min. Cabe destacar que el estudio llevado a cabo por Ali et al. (2018) menciona que la luz desempeña un papel importante en términos de remoción y mineralización de la CBZ, principalmente, en el proceso Fenton. Esto debido a que los procesos involucrados (UV/H₂O₂, UV/ Fe²⁺ y Fe²⁺ /H₂O₂) fueron eficientes en la remoción de CBZ, pero solo la combinación UV/Fe²⁺/H₂O₂ logró la degradación (90.6 %) y mineralización más alta, debido a la activación dual del H₂O₂ por UV y Fe²⁺

6.5.1. Efecto de la concentración inicial de DCF y CBZ

El rango en el que se evaluó el efecto inicial de DCF y CBZ fue de 0.5 a 2.0 mg L⁻¹. De esta forma, los resultados obtenidos e ilustrados en las Figuras 46a y 47a, indican que a medida que aumentó la concentración inicial, disminuyó el porcentaje de remoción. También se observa en las Figuras 46b y 47b que la velocidad de degradación, en un tiempo de 3 min para el DCF y 5 min para CBZ, es más alta para las concentraciones iniciales de ambos compuestos. Así mismo, se puede apreciar que la cinética de pseudo-primer orden se ajusta a la remoción de cada compuesto empleando el proceso foto-Fenton (0.990 para DCF, 0.923 para CBZ), y como resultado las constantes de reacción (k) de 0.0476 y 0.0422 μmol L⁻¹ min⁻¹

¹, para DCF y CBZ, respectivamente. A pesar del comportamiento observado de la cinética de reacción del proceso foto-Fenton, este en muchos estudios (Liu Ning et al., 2015; Hong et al., 2020; Jaramillo-baquero et al., 2020; Malato & Gernjak, 2005; Pe & Zú, 2018) ha sido ajustado a una cinética de pseudo-primer orden con respecto a la concentración inicial del compuesto, debido a que las especies reactivas involucradas en el proceso son de concentraciones mucho menores que la concentración inicial del sustrato (Nelson & Benítez, 2016).

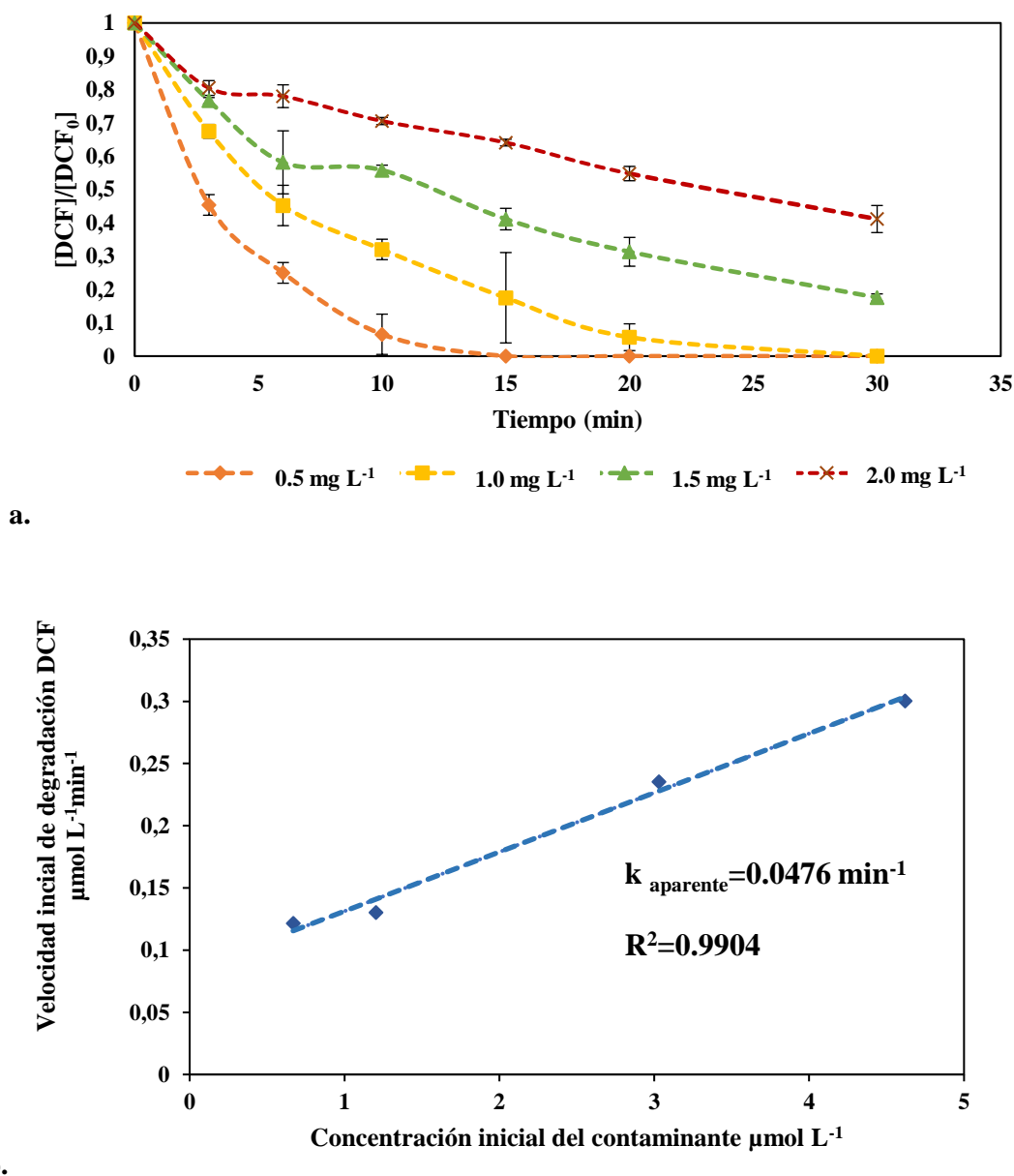
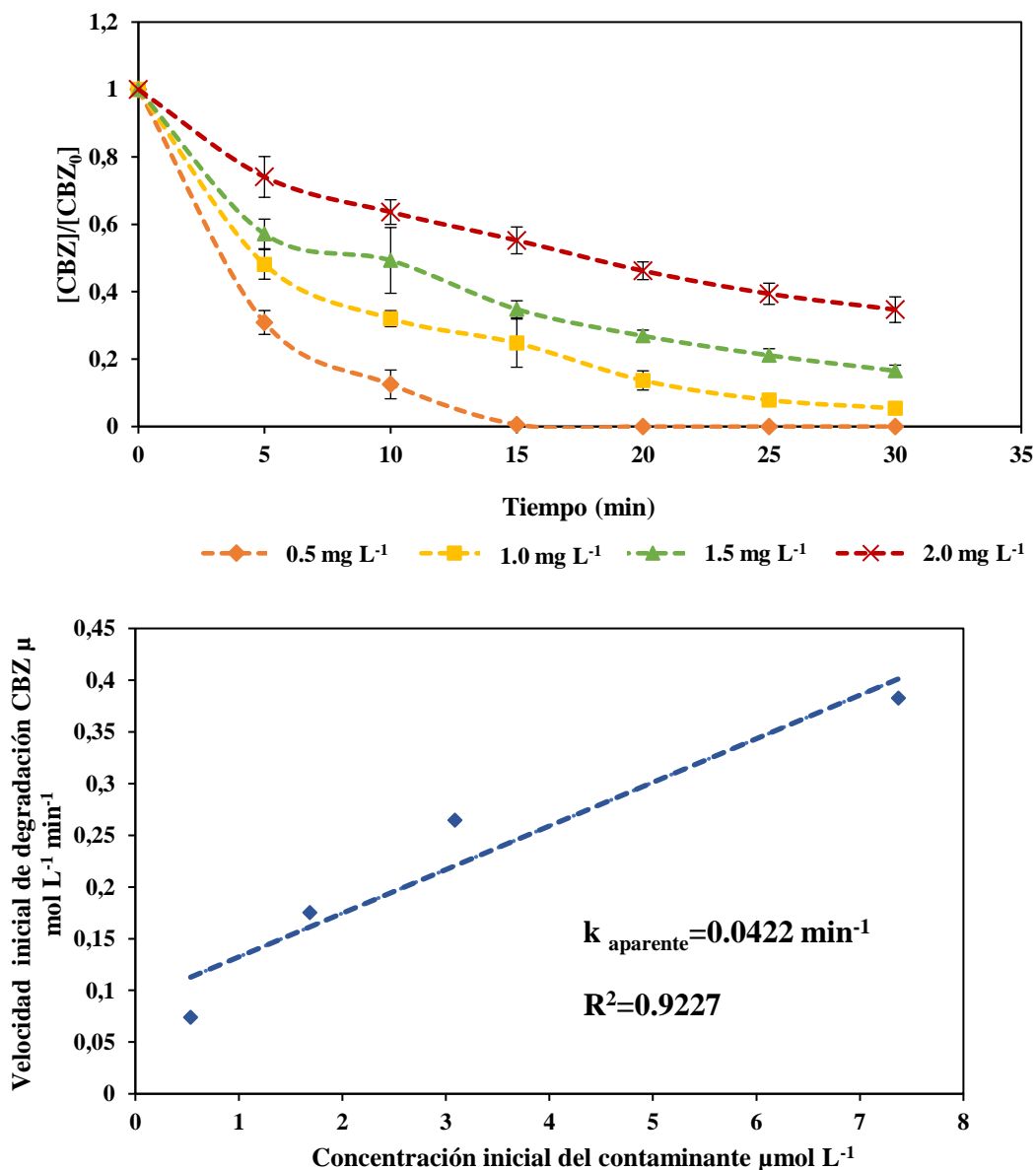


Figura 46. a. Efecto de la concentración inicial de DCF a través del tiempo para el proceso foto-Fenton **b.** Cinética de pseudo-primer orden para la degradación de DCF ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia= 425 W m^{-2} ; pH=3.0).

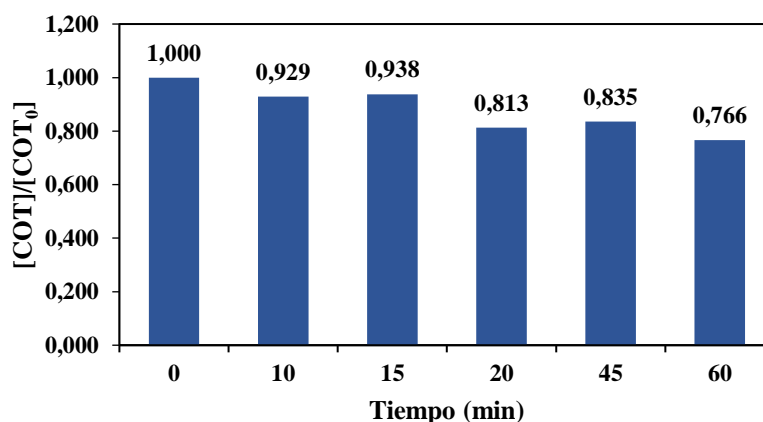


b. Efecto de la concentración inicial de CBZ a través del tiempo para el proceso foto-Fenton **b.** Cinética de pseudo-primer orden para la degradación de CBZ ($[\text{CBZ}]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia = 450 W m^{-2} ; pH = 3.0). **Figura 47.a**

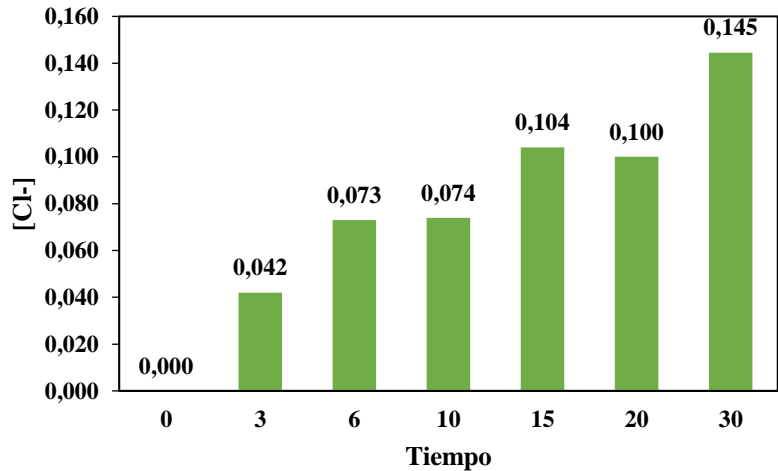
6.5.2. Mineralización

En las Figuras 48a y 49, se evidencia la variación de COT en función del tiempo de las muestras analizadas, e indican una mineralización del 23.4 % y 13.7 % para el DCF y la CBZ, respectivamente. La Figura 48b, muestra un aumento en Cl^- , pero los NO_3^- no mostraron cambios considerables en la concentración.

Martinez et al. (2019) estudiaron la remoción de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de DCF y CBZ utilizando un sistema acoplado humedal-solar/foto-Fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 50 mg L^{-1} y $[\text{Fe}^{2+}]$ de 15 mg L^{-1}), se alcanzaron remociones del 92 % y 86 % de DCF y CBZ, respectivamente. Adicionalmente la mineralización estuvo por encima del 57 %. Los autores mencionan que la estructura química de los compuestos influyó en la eficiencia del sistema acoplado, debido a que el DCF contiene un anillo aromático menos que la CBZ. La investigación llevada a cabo por Qiu et al. (2019) mediante el proceso UV/Fenton degradaron 3 compuestos farmacéuticos (enroflaxin (ENR), pefloxacin (PEF) y sulfaquinoxalina (SQX)), con las siguientes condiciones: $[\text{ENR}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.25 \text{ mM}$; $[\text{PEF}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mM}$, y $[\text{SQX}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ y $\text{pH} = 3$. Se obtuvieron mineralizaciones de 56.7 %, 56.4 % y 50.6 % de ENR, PEF y SQX, respectivamente, en un tiempo de 8 h. Por su parte, Malato & Gernjak (2005) lograron la mineralización completa de 50 mg L^{-1} de DCF en un tiempo de 100 min. Los experimentos fueron realizados en una planta piloto solar de colector parabólico compuesto (CPC), con una lámpara UV de 30 W m^{-2} de irradiancia, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ mM}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mM}$. Resultados similares fueron obtenidos por Ravina et al., (2002), al utilizar una lámpara de 254 nm (400 W), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 340 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}] = 14.0 \text{ mg L}^{-1}$ y pH de 2.8. Bajo estas condiciones de operación, la mineralización fue completa en 50 min. Así, el proceso foto-Fenton demuestra ser uno de los POA, más eficientes en cuanto a la mineralización. Aunque en los resultados no se observan grandes disminuciones de COT, pero comparado con los POAs estudiados en los capítulos anteriores (US y US/foto-Fenton), ha sido el proceso en el que el COT disminuyó en mayor medida.



a.



b.

Figura 48. Mineralización de DCF a través del proceso foto-Fenton **a.** Evolución a lo largo del tiempo del carbono orgánico total (COT) **b.** cloruros (Cl⁻) ([DCF]₀ =1.0 mg L⁻¹; [Fe²⁺]=0.200 mg L⁻¹; [H₂O₂] =1.00 mg L⁻¹; irradiancia= 425 W m⁻²; pH=3.0).

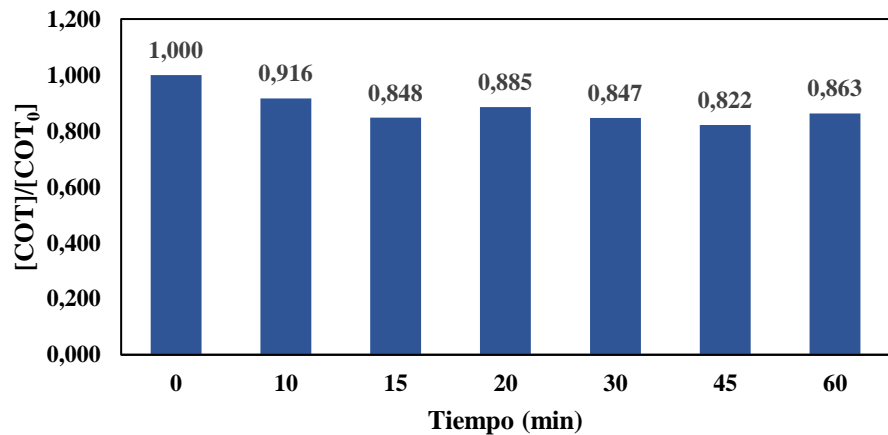
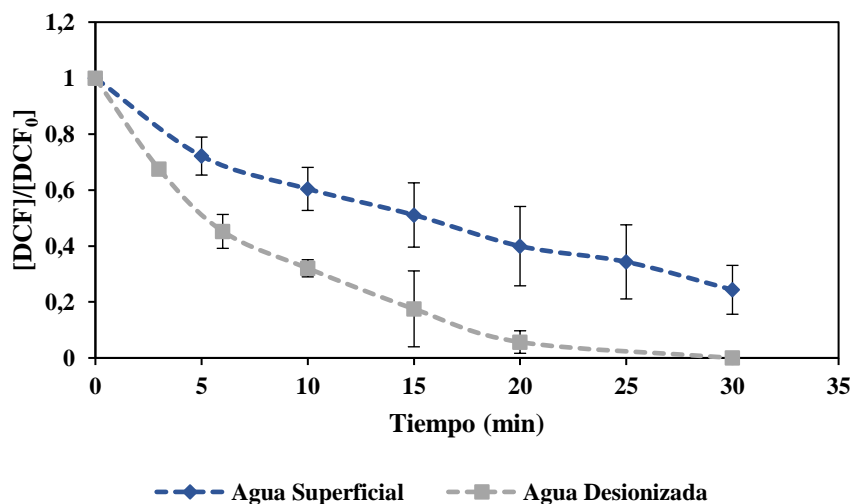


Figura 49. Mineralización de CBZ en a través del proceso foto-Fenton. Gráfico de COT ([CBZ]₀=1.0 mg L⁻¹; [Fe²⁺]=0.150 mg L⁻¹; [H₂O₂] =0.750 mg L⁻¹; irradiancia= 450 W m⁻²; pH=3).

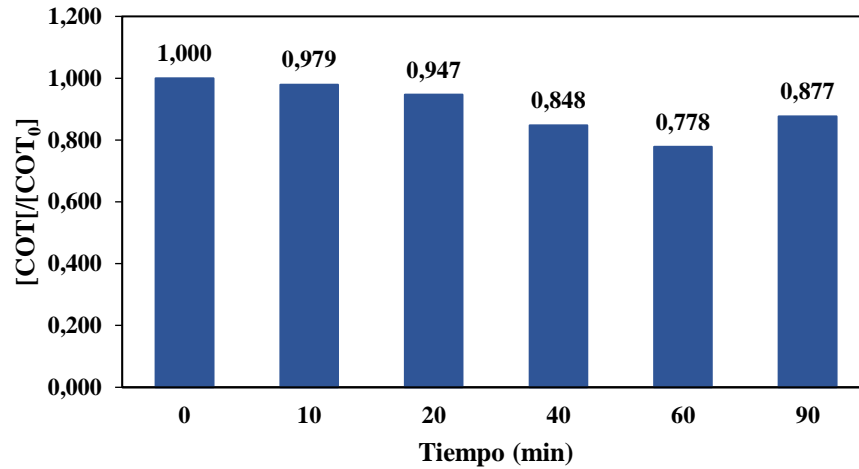
6.5.3. Efecto matriz

En la Figura 50a, se observa que la remoción de DCF en agua superficial mediante la aplicación del proceso foto-Fenton es de 75.7 %, mientras que en agua desionizada es cercano al 100 %, con una diferencia de aproximadamente 24.4 %. Para la CBZ, se obtuvo una remoción de 74.41 % en agua superficial y de 94.59 %, en agua desionizada (Figura 51a), con una diferencia de 20.18 %, similar para los dos compuestos. Por otro lado, también se observa en las Figuras 50b y 51b que el COT en agua superficial no disminuye, en comparación con los resultados obtenidos para agua desionizada bajo condiciones optimizadas, con la que

se obtuvo una mineralización de 23.4 % y 13.7 % para el DCF y CBZ, respectivamente. La disminución en la eficiencia del proceso se debe a la presencia de los iones inorgánicos mencionados en los capítulos anteriores, afectando la degradación de los compuestos orgánicos, debido a que reaccionan con los OH^\bullet generados durante la aplicación del POA (Y. F. Rao et al., 2014). Ali et al. (2018) estudiaron los efectos de Cl^- y ácidos húmicos sobre la eficiencia de degradación de $21.6 \mu\text{M}$ de CBZ, comprobando una disminución en la degradación de CBZ de 90.6 % a 84.5 % a una fluencia UV de 3600 mJ cm^{-2} . Los autores mencionan que la inhibición fue debido a la reacción de Cl^- con los OH^\bullet (ClOH^\bullet); sin embargo, la disminución fue tan solo del 6.1 %, debido a la presencia de Fe^{2+} que permitió la reversibilidad de la reacción para formar nuevos OH^\bullet . Por su parte, la adición de ácido húmico influyó negativamente la degradación de CBZ, dando lugar a una remoción de 56.7 %, posiblemente, asociada a la absorción de la radiación UV por parte del ácido húmico, poniendo a disposición del H_2O_2 una menor cantidad de fotones para la generación de OH^\bullet .

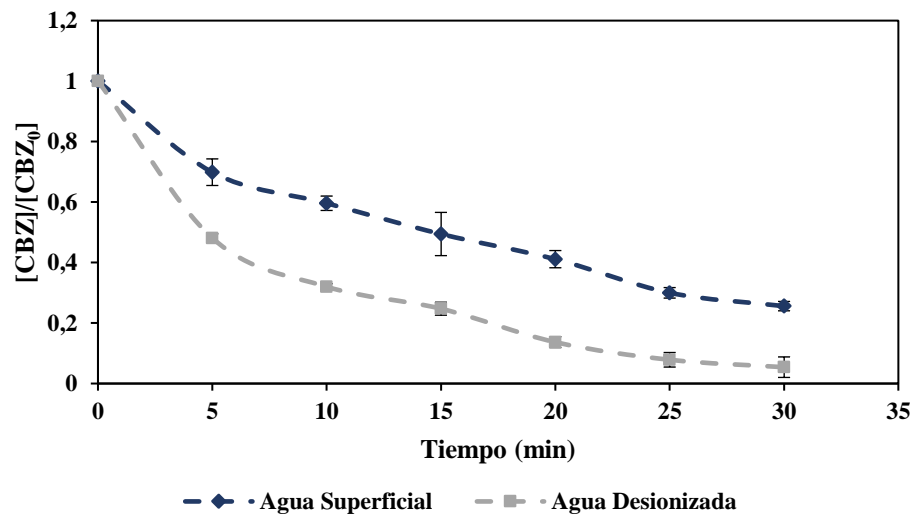


a.

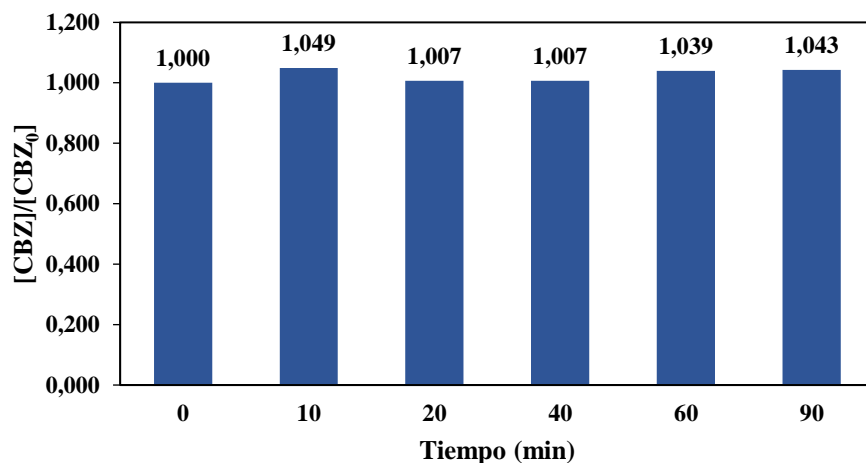


b.

Figura 50. Remoción de DCF en agua superficial utilizando US **a.** Remoción de DCF. **b.** Mineralización de DCF en agua superficial. ($[DCF]_0 = 1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia = 425 W m^{-2} ; tiempo de reacción = 30 min; $pH = 3.0$).



a.



b.

Figura 51. Remoción de CBZ en agua superficial utilizando foto-Fenton **a.** Remoción de DCF. **b.** Mineralización de CBZ en agua superficial. ($[CBZ]_0=1.0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]=0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]=0.750 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia= 450 W m^{-2} ; tiempo de reacción= 30 min; pH=3.0).

6.6. CONCLUSIONES

En este estudio, la degradación de una droga antiepiléptica (CBZ) y un fármaco antiinflamatorio (DCF) bajo el proceso foto-Fenton, en términos de remoción, tuvo eficiencias cercanas al 100 % y 96.4 % de 1 mg L^{-1} de DCF y CBZ, respectivamente, bajo las siguientes condiciones de operación: $[Fe^{2+}] = 0.200 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 1.00 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia = 425 W m^{-2} ; tiempo de reacción = 30 min; pH = 3 para el DCF; y $[Fe^{2+}] = 0.150 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 0.750 \text{ mg L}^{-1}$; irradiancia = 450 W m^{-2} ; tiempo de reacción = 30 min; pH = 3 para la CBZ. Es evidente la importancia de la radiación para la remoción completa de estos compuestos que son altamente recalcitrantes.

La cinética de reacción se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden, el valor de las constantes cinéticas corresponden a $0.0476 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para el DCO y $0.0422 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para la CBZ.

Para ambos compuestos, la mineralización estuvo por debajo del 25 %. Por otro lado, la remoción de DCF y CBZ puede ser influenciada por el tipo de matriz utilizada; en el caso de este estudio, se utilizó una matriz de agua superficial, observando que algunos iones contenidos en el agua reaccionan con los OH^{\bullet} , lo que da como resultado una disminución el porcentaje de remoción de los contaminantes de interés, removiendo el 75.65 % y 74.41 % de DCF y CBZ, respectivamente.

7. IDENTIFICACIÓN SUBPRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

Se empleó la técnica de cromatografía GC-MS para la identificación de los subproductos de reacción de la CBZ, y RMN para la elucidación de un subproducto de interés. La metodología utilizada se describe en el capítulo 3 sección 3.2.7.1, y para la identificación de los subproductos del DCF se empleó la técnica de HPLC acoplada a espectrometría de masas de alta resolución en tándem (Q/TOF) (capítulo 3, sección 3.2.8). Una vez identificados los subproductos de oxidación, se propusieron posibles rutas de degradación.

7.1. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DEL DICLOFENACO

El POA utilizado para la identificación de subproductos del DCF fue el foto-Fenton, en un tiempo de 45 min y se consideraron las condiciones óptimas mencionadas en el capítulo 6. Los análisis de extracción realizados para la identificación de subproductos del DCF se describen en la sección 3.2.7.2. De esta manera, se identificaron 23 intermediarios de reacción durante el proceso foto-Fenton, propuestos en la Tabla 29. Los subproductos de degradación fueron obtenidos en modo scan positivo.

Tabla 29. Subproductos de degradación del DCF.

Compuesto	Tiempo de retención	Ion molecular (m/z) [M+H ⁺]	Masa molecular (g mol ⁻¹)
1	15.5	226.1799	225.1799
2	15.6	266.1726	265.1726
3	15.7	198.1853	197.1853
4	15.8	246.2429	245.2429
5	17.0	262.2371	261.2371
6	22.8	245.0785	244.0785
7	26.7	409.1622	408.1622
8	27.9	278.0137	277.0137
9	27.7	260.0471	259.0471
10	28.1	299.9952	298.9952
11	28.4	290.2693	289.2693
12	28.9	285.2038	284.2038
13	29.4	241.1777	240.1777
14	29.8	290.0114	289.0114
15	30.1	214.0417	213.0417

16	30.3	329.2300	328.2300
17	30.7	437.1935	436.1935
18	30.7	372.2436	371.2436
19	31.3	214.0417	213.0417
20	31.9	335.2174	334.2174
21	31.9	315.9873	314.9873
22	32.6	302.3059	301.3059
23	33.2	313.9901	312.9901

De acuerdo a la información reportada en la literatura (Deng et al., 2022; Lonappan et al., 2016; L. Zhang et al., 2021, Malato & Gernjak, 2005), el DCF podría transformarse inicialmente en los subproductos 2, 8, 9 y 23, de esta manera se puede decir que el DCF se puede degradar por varias rutas de degradación en procesos donde se utiliza luz, en este caso 4 rutas. De esta manera las rutas propuestas se encuentran en la Figura 52. Los subproductos de menor peso molecular no se identificaron ya que solo se escogió un tiempo para la identificación de subproductos. El subproducto 9 es uno de los más reportados cuando se aplican POAs que involucran UV (Agüera et al., 2005; Alharbi et al., 2017; Eriksson et al., 2010; Lekkerkerker et al., 2012) nombrado como ácido 2-(8-cloro-9H-carbazol-1YH) acético. La eliminación secuencial de los sustituyentes del cloro, seguido del cierre del anillo de la mitad de la estructura forma ácido carbazol-1-acético (subproducto 1) también reportado ampliamente en la literatura (Alharbi et al., 2017; L. Zhang et al., 2021). Por su parte la formación de los subproductos 23 y 16 es debido a una hidroxilación en uno de los anillos del DCF. En cuanto a la molécula 9, esta fue formada por una decloración-ciclación, que se refiere a la sustitución del cloro con el anillo del benceno adyacente, formando un compuesto heterocíclico (L. Zhang et al., 2021), que por decloración-deshidrogenación da lugar a la molécula 1. Adicionalmente, la descarboxilación de la molécula 1 se inició con la transferencia de electrones debido al OH[•] en el ácido carboxílico, de esta manera se generó el subproducto 15 (Y. Huang et al., 2020), el cual por hidroxilación se transforma en el subproducto 4. Análogamente, el DCF también puede transformarse en el subproducto 8 por una reacción de amidación que se da por la sustitución del grupo hidroxilo en el grupo carboxilo con un grupo amino (Zhang et al., 2021). Finalmente, en la última ruta de degradación el subproducto 2 se produce a través de una formilación, donde se da la oxidación del grupo metilo en la cadena lateral, a formoxilo a través de la hidroxilación y extracción del hidrógeno. Cabe destacar que esta última ruta de degradación propuesta también ha sido reportada anteriormente (Deng et al., 2022; Zhao et al., 2018).

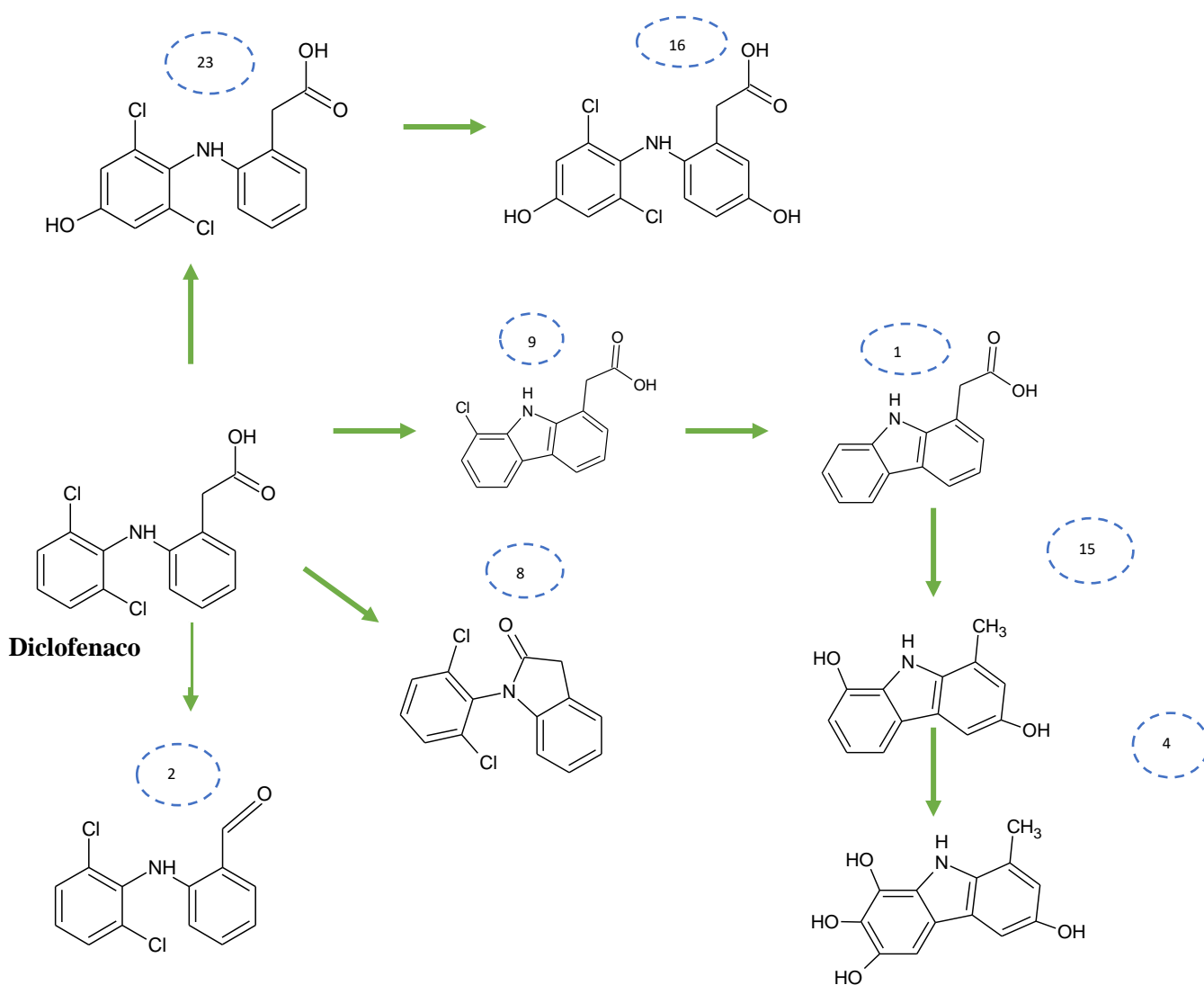


Figura 52. Ruta de degradación de DCF con los subproductos identificados.

7.2. SUBPRODUCTOS Y RUTA DE DEGRADACIÓN DE LA CARBAMAZEPINA

Se analizaron los subproductos de degradación de los 3 POA, US, US/foto-Fenton y foto-Fenton, teniendo en cuenta las condiciones óptimas de operación mencionadas en los capítulos 5 y 6. Para el proceso de US, se identificaron 2 subproductos (SubA, SubC) de degradación a través del tiempo (0,30, 60, 90 y 120 min), propuestos en la figura 53.

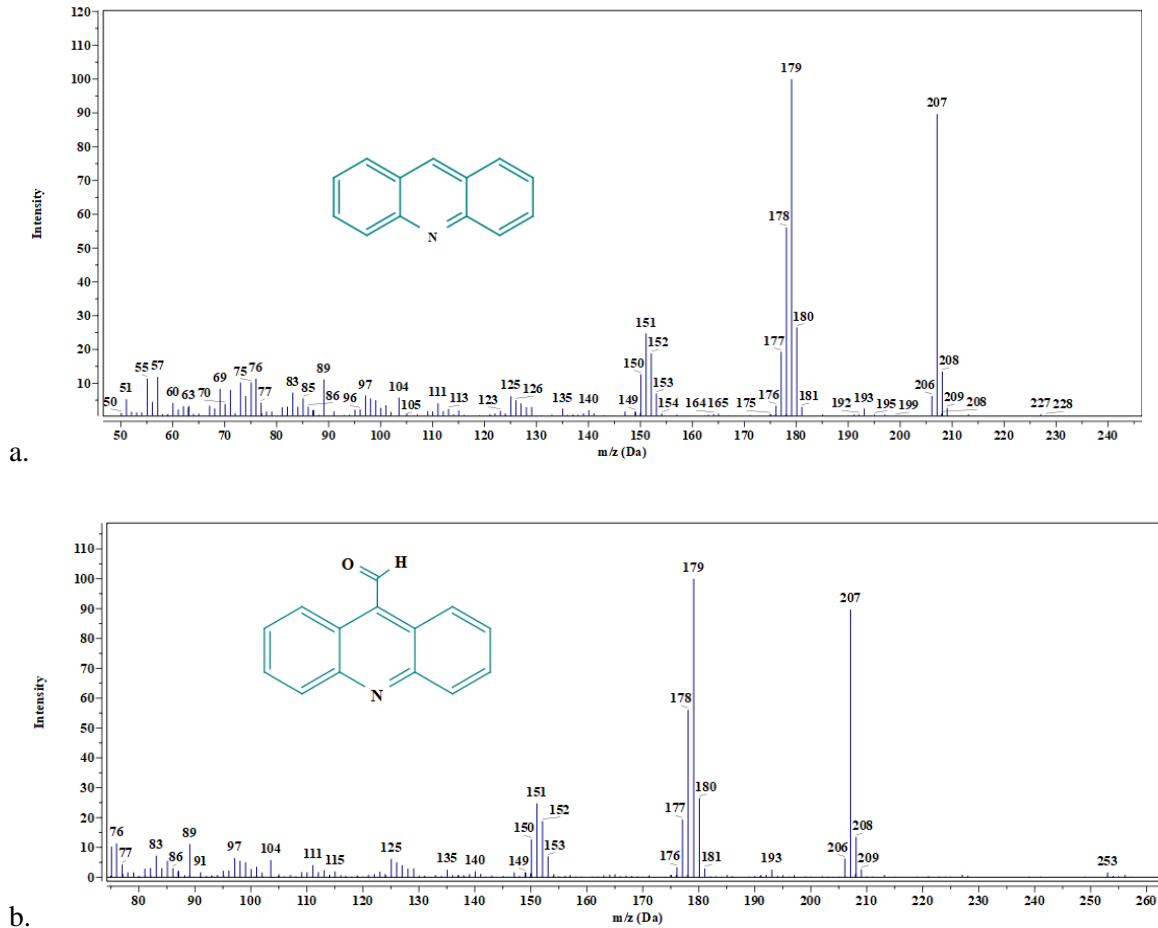


Figura 53. Subproductos de degradación de la CBZ a. Acridina (SubA) b.9-Acridina-9-carbaldehido (SubB).

La Figura 54 propone la ruta de degradación para POAs que involucran US, la cual se basó en la revisión realizada por Yunyi Li et al. (2021) y la investigación de Vogna et al. (2004), teniendo en cuenta que en la presente investigación solo se identificaron 2 subproductos representativos de la degradación de CBZ. Los subproductos encerrados en la cuadrilla no se identificaron; si bien, puede inferirse que se forman durante el proceso de oxidación de la CBZ ya que nos permite completar la ruta de degradación propuesta. Por hidroxilación de la CBZ se forma el SubC (10,11-epoxicarbamazepina), la contracción del anillo del SubC lleva al sub D (carbamazepina-9-carboxaldehido) (Y. Rao et al., 2016), la pérdida de la cadena lateral forma el SubB 9-Acridina-9- carbaldehido, este último se descompone y forma la acridina SubA (Vogna et al. (2004), el cual por hidroxilación (SubE) forma los subproductos de menor peso molecular (no identificados en esta investigación).

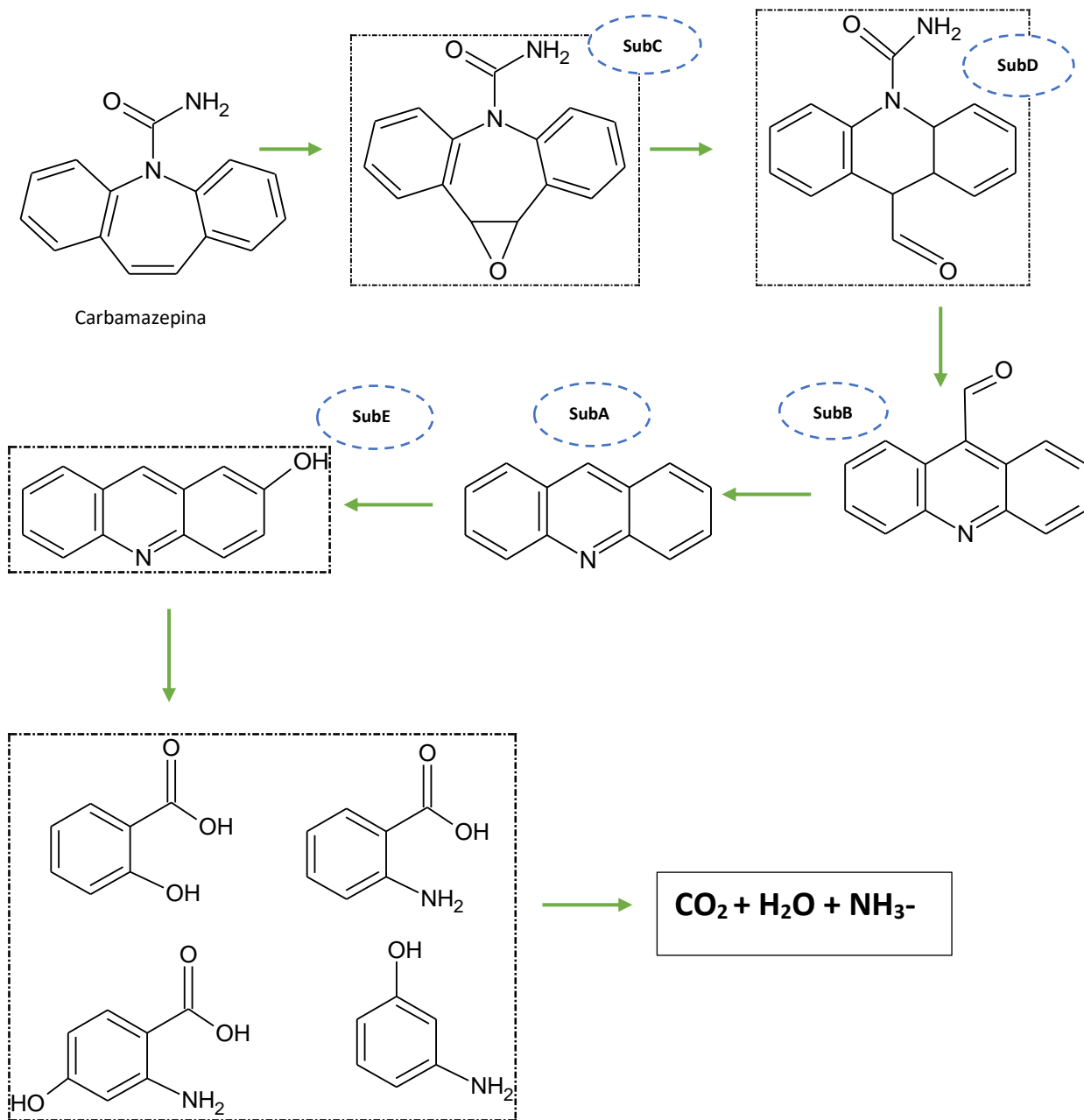


Figura 54. Ruta de degradación de CBZ para el proceso US.

Para los procesos combinados US/foto-Fenton y foto Fenton, se realizó el seguimiento en un rango de tiempo (5, 20, 30, 45 y 60 min) para US/foto-Fenton y foto Fenton, respectivamente. Para los dos procesos se identificó un subproducto (SubF), relacionado con la CBZ, con una relación masa carga (m/z) de 225 (Figura 55) en el tiempo de retención 18 min.

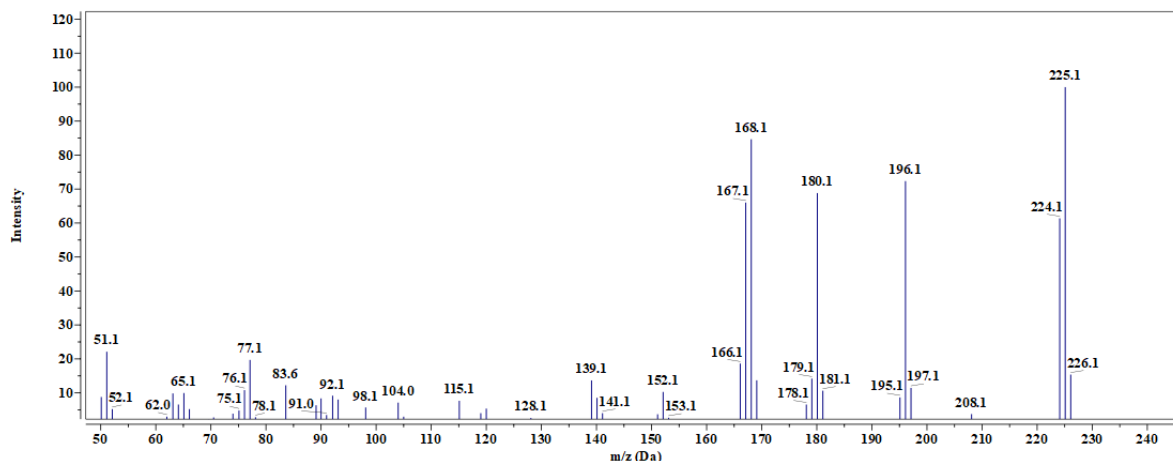


Figura 55. Subproducto principal de degradación de la CBZ (SubF)

En el espectro de masas de la Figura 54, se observa el ion molecular con una relación m/z de 225. El ion de 208 m/z corresponde a la pérdida de un oxígeno y un hidrógeno. La relación m/z de 196 es debido a la pérdida de un grupo aldehído del ion molecular y el ion 180 m/z relaciona la pérdida de otro átomo de oxígeno. Finalmente, el ion 167 m/z corresponde a la pérdida de un átomo de carbono e hidrogeno.

Teniendo en cuenta el ion molecular (225 m/z) y los rompimientos mencionados anteriormente fue posible deducir la formula molecular del SubF como $C_{14}H_{11}NO_2$. Kosjek et al. (2009) reportaron por primera vez el SubF y sugirieron que el compuesto correspondía al hidroxí-(9H,10H)-acridina-9-aldehído (Figura 56), sin embargo, su propuesta solo fue basada en el espectro de masas, es decir que otros isómeros estructurales pueden ser posibles. Por otra parte, los demás subproductos relacionados al hidroxí-(9H,10H)-acridina-9-aldehído no fueron observados en ninguno de los tiempos de tratamiento, por consiguiente, se procedió al aislamiento, purificación y elucidación del SubF utilizando técnicas complementarias como la RMN, con el fin de comprender la ruta de degradación de la CBZ.

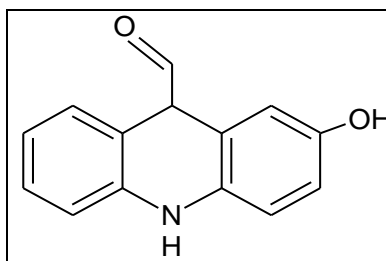


Figura 56. Estructura del SubF propuesta por Kosjek et.al. (2009) (hidroxí-(9H,10H)-acridina-9-aldehído).

En la figura 57, se presenta el espectro de RMN ^1H (protón). En 1.19 ppm (desplazamiento químico en partes por millón) se observa un singlete; entre 7.01 y 7.65 se observan cuatro señales correspondientes a los protones aromáticos, las señales de 7.48 y 7.65 corresponden a dos dobletes y las señales de 7.01 y 7.40 a dos triplete. Finalmente, en 9.97 ppm se observa un singlete correspondiente al protón del grupo aldehído.

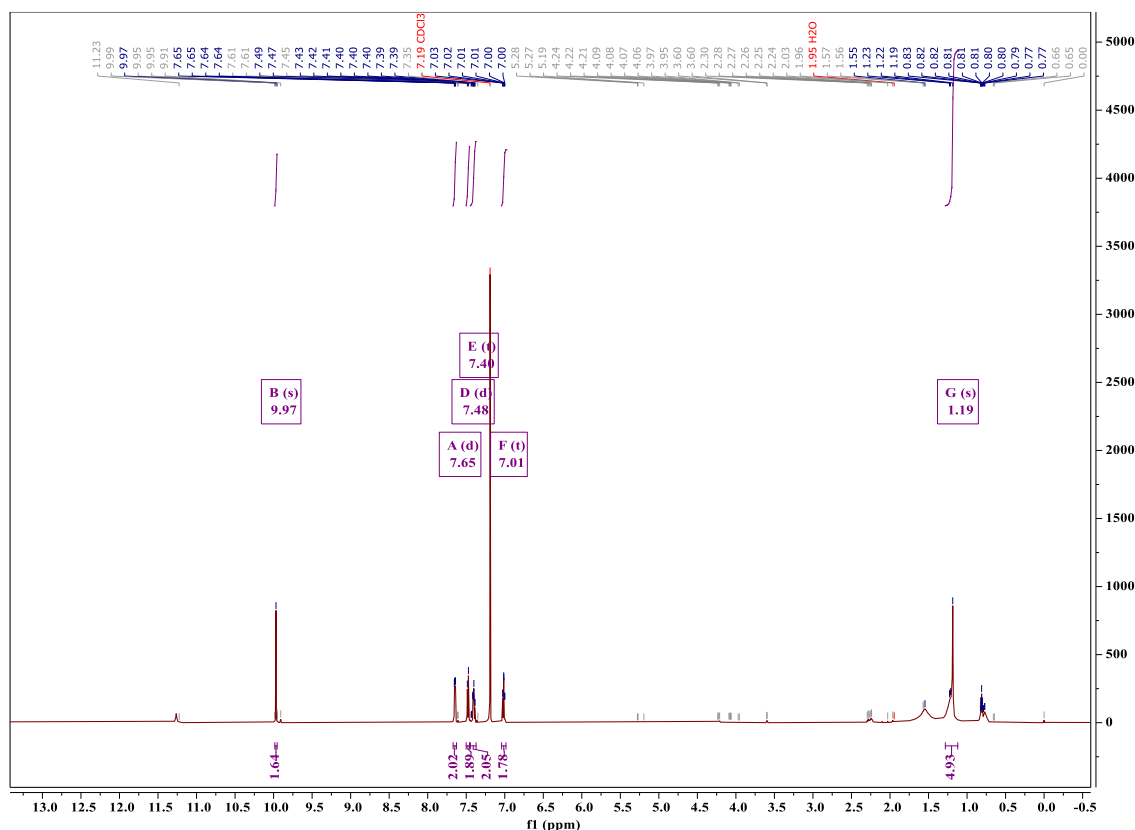


Figura 57. Espectro de RMN ^1H (protón) del SubF.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón nos indica que la estructura propuesta por (Kosjek et al., 2009) no es correcta y que el SubF no corresponde al hidroxi-(9H,10H)-acridina-9-aldehído, ya que los grupos aromáticos de la CBZ no están sustituidos por un grupo hidroxilo. En caso de que el anillo aromático de la CBZ estuviera sustituido por un grupo hidroxilo se observaría un mayor número de señales en la zona aromática debido al ambiente químico de los protones en presencia del grupo hidroxilo en el anillo aromático.

Lo anterior puede ser confirmado con el espectro de ^{13}C (Figura 58) en el cual se pueden apreciar seis señales entre 117.73 – 143.66 ppm correspondientes a seis carbonos aromáticos equivalentes, por lo cual, se

confirma que no hay sustitución en los anillos aromáticos. En 29.69 ppm se observa una señal y en 192.83 ppm se observa la señal correspondiente al carbono del grupo aldehído.

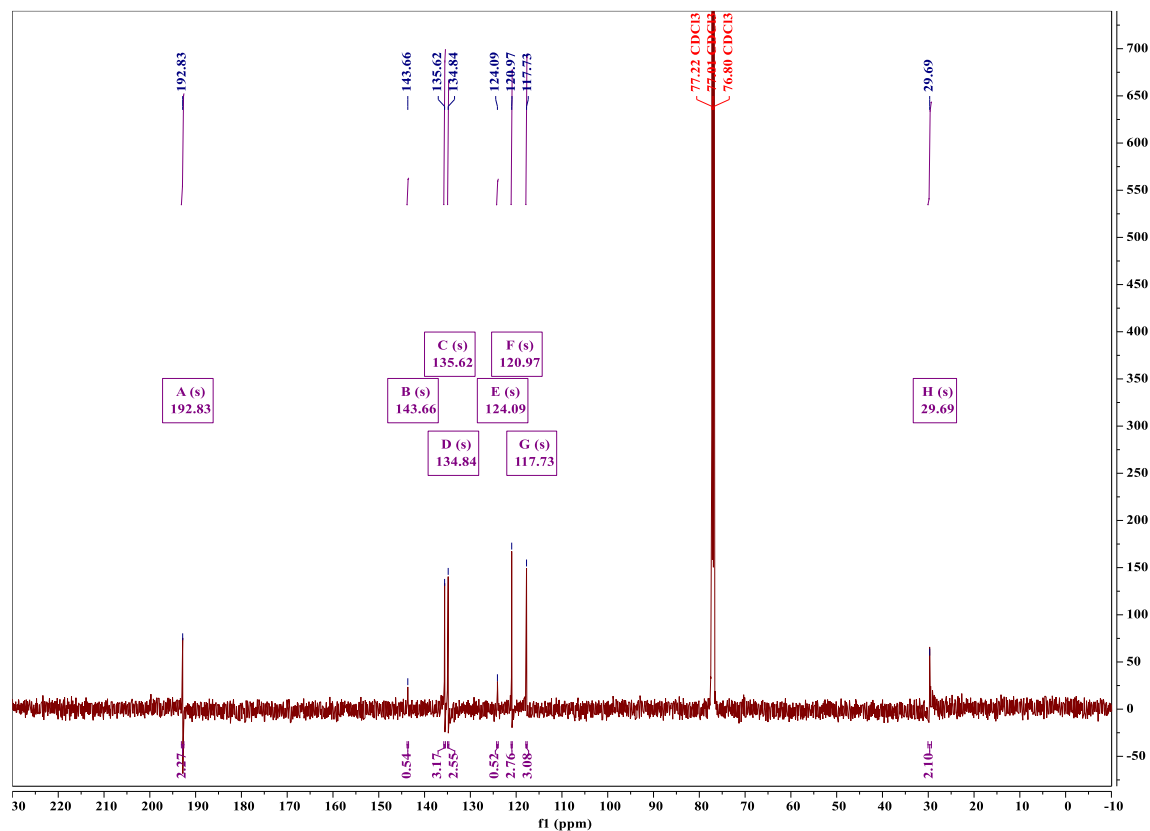


Figura 58. Espectro de ^{13}C del SubF.

La Figura 59 correspondiente al espectro HSQC ratifica lo planteado anteriormente y confirma que el compuesto SubF no es hidroxí-(9H,10H)-acridina-9-aldehído, ya que no hay sustituciones en el anillo aromático según las señales B, C, D y E.

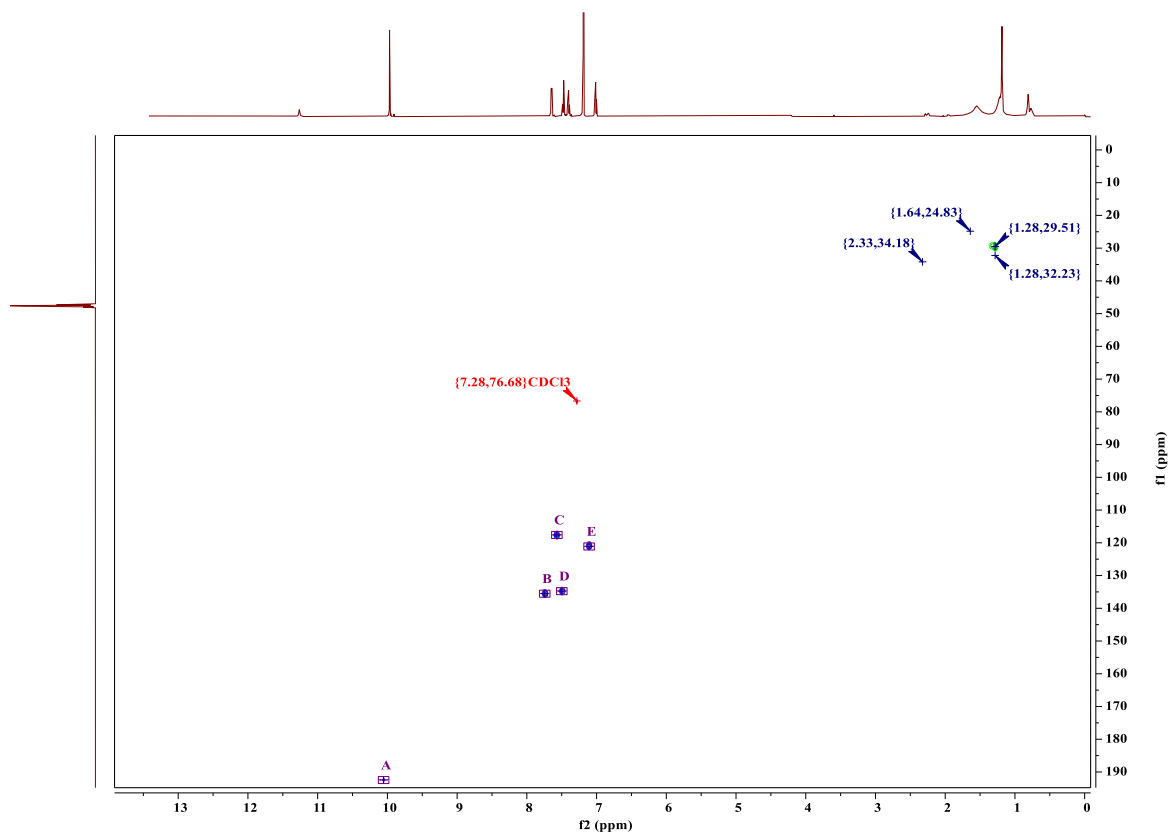


Figura 59. Espectro HSQC del SubF.

Finalmente, para terminar de elucidar la estructura del SubF se utilizó el espectro de resonancia HMBC (Figura 60) con el cual se obtuvo la información de los acoplamientos $2J$ y $3J$ de los protones. Las señales R, T y J nos indican que el protón del grupo aldehído acopla a $2J$ y $3J$ con tres carbonos aromáticos. N y M corresponden a acoplamientos $1J$ del grupo aldehído (distorsión del espectro HMBC),

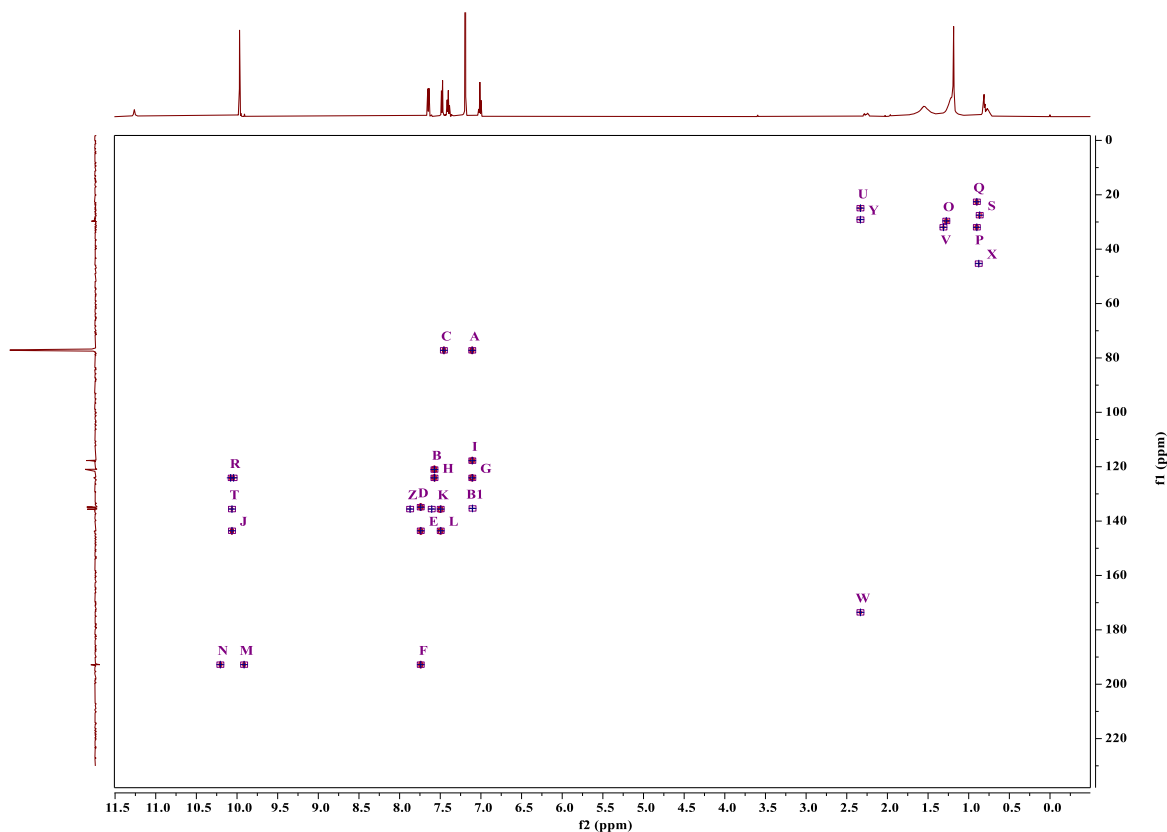
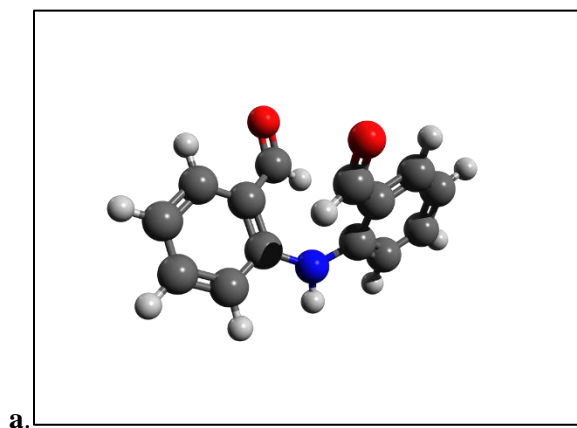


Figura 60. Espectro de resonancia HMBC.

Por su parte la señal F indica que un protón aromático acopla a $2J$ ó $3J$ con el carbono del grupo aldehído. Teniendo en cuenta lo anterior la estructura propuesta es 2,2'iminodibenzaldehído (Figura 61). Ya que todas las señales del espectro de masas y RMN corresponden con la estructura elucidada. El singlete del espectro de protón (Figura 57) en 1.19 ppm corresponde al protón de la amina y la señal de 29.69 ppm del espectro de ^{13}C (Figura 58) corresponde al carbono contiguo a la amina.



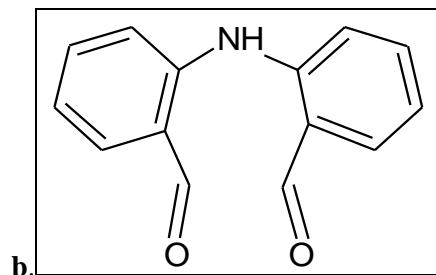


Figura 61. SubF (2,2'iminodibenzaldehído). **a.** 3D **b.** 2D

La presente investigación permitió elucidar un subproducto de la CBZ, anteriormente reportado como hidroxí-(9H,10H)-acridina-9-aldehído, solamente teniendo en cuenta el espectro de masas. Después de que los autores Kosjek et al., (2009) reportaron y propusieron la estructura del SubF, las siguientes investigaciones (Alharbi et al., 2017) siguieron reportando el subproducto como hidroxí-(9H,10H)-acridina-9-aldehído. Por ejemplo, este mismo subproducto se encontró en los trabajos reportados por Lekkerkerker-Teunissen et al. (2012) y Alharbi et al. (2017), quienes aplicaron el sistema UV/H₂O₂, en el tratamiento de CBZ. En la investigación de S. Wang & Wang (2019) utilizaron la combinación de radiación ionizante con peroximonosulfato, en todos los casos reportaron el subproducto de degradación de 225 m/z sugerido por Kosjek et al., (2009), el cual no corresponde, según lo realizado en la presente investigación.

Recientemente se publicó una revisión de subproductos de CBZ con una aproximación computacional (Yunyi Li et al., 2021) que permitió establecer principalmente cinco rutas de degradación de la CBZ. La ruta que ha sido mayormente reportada en la degradación de la CBZ involucra la formación de 10,11-epoxycarbamazepina (252 m/z) y posteriormente la formación de acridina, 9-acridina-9-carbaldehído, entre otros, dentro de los cuales se podría justificar la formación del SubF, de allí que se haya sugerido dicho compuesto reportado previamente por Kosjek et al., (2009). Sin embargo, el SubF se forma a partir del compuesto (SubG) representado en la Figura 62 (mencionado en la revisión realizada por Yunyi Li et al. (2021)), por la ruptura del grupo amida, debido al ataque por radicales libres.

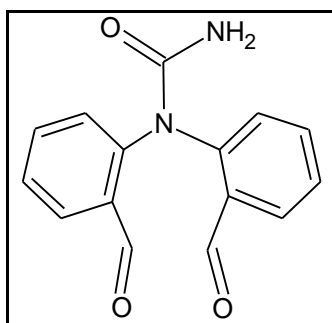


Figura 62. Subproducto de degradación de CBZ mencionado en la revisión de Yunyi Li et al. (2021).

A continuación, en la Figura 63, se propone la ruta de degradación para POAs que incluyen radiación. Inicialmente, se da la formación del SubG por el rompimiento del grupo amida formando el SubF. Posteriormente ocurre la oxidación de los grupos aldehídos y produce el SubH y a partir de este subproducto se forman los subproductos de menor peso molecular que son de alta volatilidad, de modo que no pueden ser analizados adecuadamente con una columna HP5-MS de 0.25 mm X 0.25 μ m. En este sentido, se recomienda utilizar una columna DB-WAX o DB-624 con espesor de fase estacionaria mínimo de 1.0 μ m para futuras investigaciones de los subproductos más volátiles o utilizar la técnica analítica de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas. No fue posible identificar subproductos asociados en el GC-MS posiblemente a la técnica instrumental asociada. Se recomienda en el futuro utilizar LC-MS para confirmar la formación de los demás subproductos. En la Figura 10, los subproductos encerrados en un recuadro, aunque no fueron detectados en la presente investigación, sino que han sido reportados en la literatura, son propuestos con fines de establecimiento de posibles rutas de degradación de la CBZ.

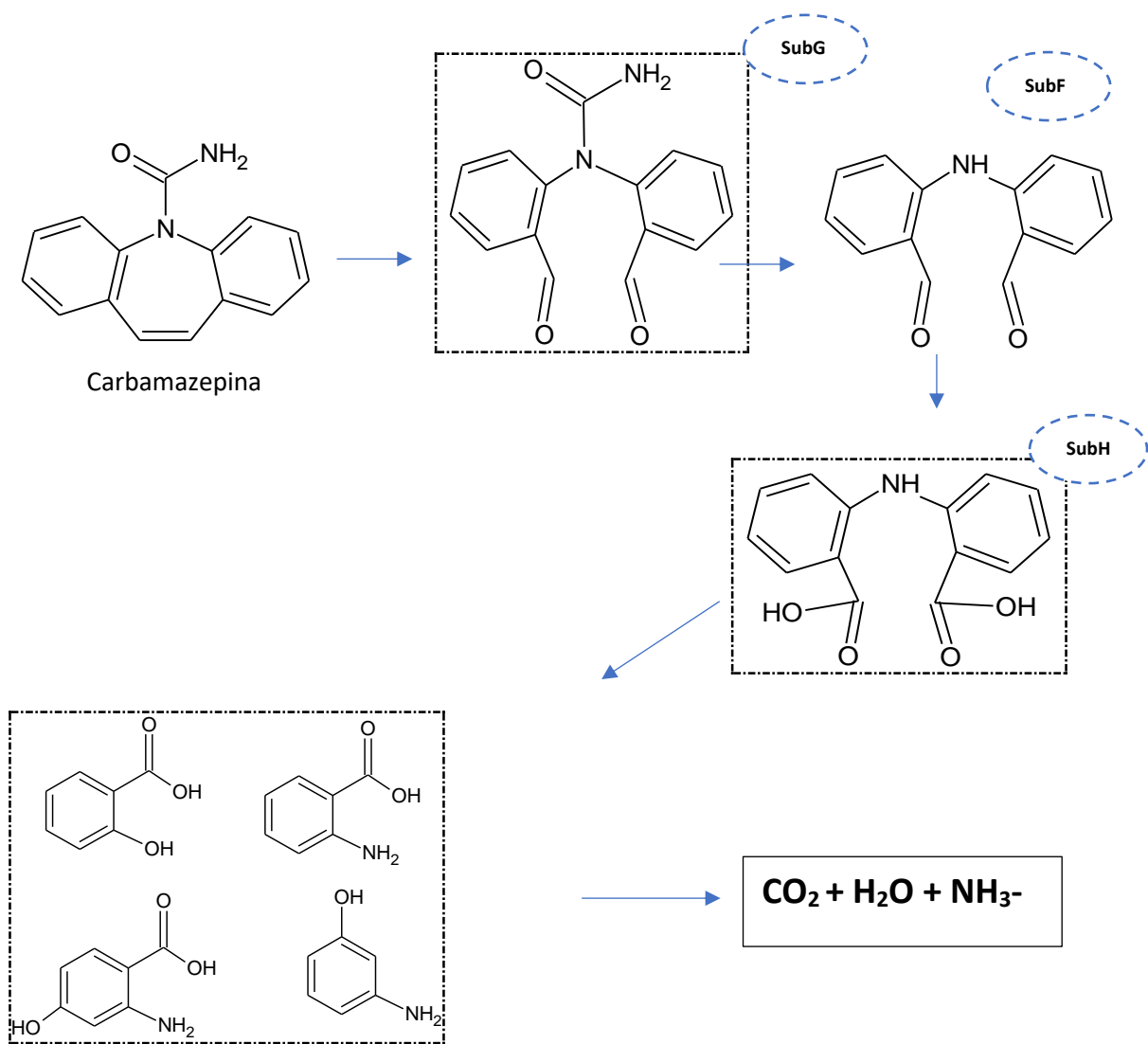


Figura 63. Ruta de degradación propuesta.

En la Figura 64, se muestra como a través del tiempo la CBZ se va transformando en el SubF, cuya concentración relativa va disminuyendo al continuar el proceso de oxidación del compuesto objeto de estudio.

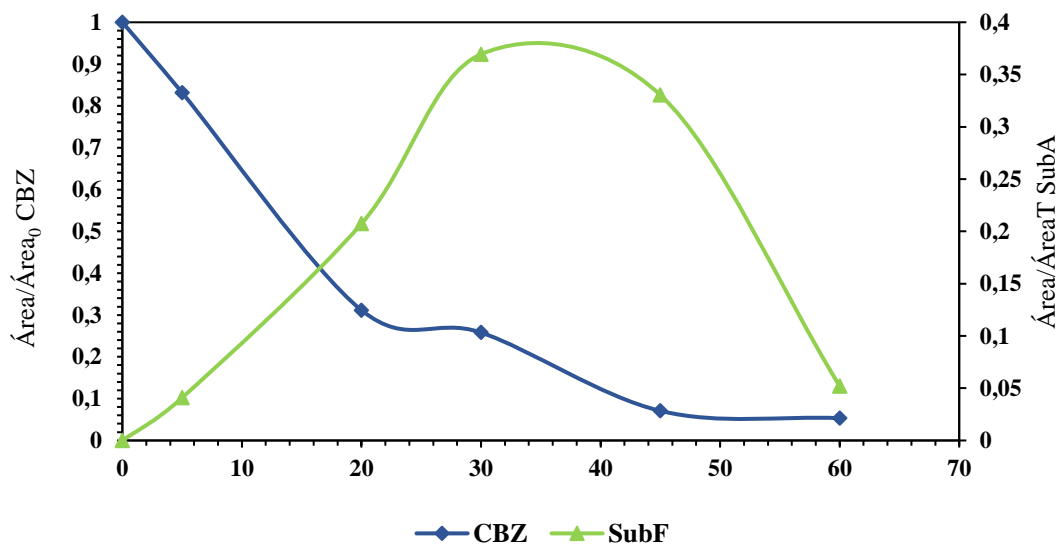


Figura 64. Formación de la CBZ en el SubF a través del tiempo.

8. CONCLUSIONES

- Los procesos de oxidación avanzada son eficientes para la remoción de compuestos orgánicos, que se encuentran en concentraciones trazas en el agua, como lo son el DCF y la CBZ.
- Los resultados obtenidos del diseño de experimentos del proceso US, permitieron comprobar la importancia de los parámetros seleccionados tales como la potencia nominal y el pH, en la remoción de DCF y CBZ. Al aumentar la potencia se genera una mayor energía que permitirá la formación intensa de burbujas de cavitación, que al colapsar producen OH^{\bullet} responsable de la oxidación de contaminantes. Tanto como para la degradación de DCF, como para la CBZ, la potencia optima fue de 50 W de un rango de 10 a 50 W. Por su parte del pH de la solución va a depender la especiación química de la molécula de interés, para el DCF la mayor degradación se obtuvo a un pH de 3 y para la CBZ a pH de 7. Debido al pKa de los dos compuestos (4.15 para el DCF y 13.p para la CBZ) a ese pH la molécula se va a encontrar en un estado no ionizado, lo que favorece que las moléculas tanto de DCF como de CBZ se acerquen al exterior de las burbujas donde la concentración de OH^{\bullet} es mayor, de esta manera la degradación del DCF y la CBZ sucederá en la interfaz de la burbuja de cavitación.
- Para el proceso US/foto Fenton, los diagramas de Pareto mostraron que la concentración de H_2O_2 y de Fe^{2+} , y la potencia nominal tiene un efecto positivo en la remoción tanto de DCF como CBZ; es

decir, cuando estos parámetros se encuentran en el nivel más alto incrementan la eliminación del contaminante objeto de estudio. Sin embargo, el gráfico de efectos principales permite inferir que cuando hay un exceso de H_2O_2 y de Fe^{2+} ocasiona un efecto inhibitorio y va a generar un efecto de atrapamiento de OH^\bullet .

- Para el proceso foto-Fenton la concentración de H_2O_2 y de Fe^{2+} fueron indispensables para la producción de OH^\bullet . La concentración óptima de $[\text{Fe}^{2+}]$ fue de 0.150 y 0.200 mg L^{-1} para DCF y CBZ, respectivamente, y la concentración de H_2O_2 de 0.750 y 1.00 mg L^{-1} para DCF y CBZ, respectivamente. Se mantuvo la relación óptima de 1:5 (Fe^{2+} : H_2O_2), propuesta por la literatura.
- Los experimentos en los que se varió la concentración inicial de DCF y CBZ, bajo las condiciones optimizadas de US y US/foto-Fenton permiten comprobar que la remoción de los contaminantes no sigue una cinética de primer orden, por lo tanto, se utilizaron dos modelos no lineales utilizado en procesos de ultrasonido, como lo son el modelo de Okitsu y el modelo de Serpone. Ambos modelos proponen que la reacción de oxidación con los OH^\bullet ocurre en la superficie de la burbuja, y el de Serpone menciona que también ocurre la reacción de oxidación en menos proporción en el seno de la solución. De esta manera el modelo que mejor se ajustó en todos los POAs que incluyeron US fue el de Serpone. Las constantes cinéticas para el DCF fueron de 0.034 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ y 0.350 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ para el proceso US y US/foto-Fenton, respectivamente. Las constantes cinéticas para la CBZ fueron de 0.072 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ y 0.343 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ para los procesos US y US/foto-Fenton, respectivamente. Para los ensayos con foto-Fenton, los resultados siguieron una cinética de pseudo primer orden, el valor de las constantes cinéticas corresponden a 0.048 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ para el DCO y 0.042 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ para la CBZ.
- El proceso con el que se obtuvo una mejor remoción de DCF y CBZ fue foto-Fenton con una remoción cercana al 100 % y 96,4 %, respectivamente, en un tiempo de 30 min. Debido a la radiación UV empleada de 425 y 450 W m^{-2} , para DCF y CBZ, respectivamente, que acelera la oxidación de los iones Fe^{2+} a iones Fe^{3+} , por ende, aumenta la generación de OH^\bullet . Seguido del proceso US/foto-Fenton con una remoción de 94.4 % y 75.13 %, para DCF y CBZ en 45 min. Y por último el proceso US, con una remoción de 70.4 % para DCF y 62.7 % de remoción para CBZ en 120 min.
- La mineralización para los POAs evaluados fue muy baja, debido a que los subproductos identificados son de estructuras estables. En este sentido, se recomienda llevar a cabo estudios de toxicidad con el fin de determinar si los subproductos son más o menos tóxicos.
- Los ensayos con agua superficial muestran que, a pesar del contenido de ciertos parámetros fisicoquímicos de este tipo de aguas, que reaccionan con los OH^\bullet , y disminuyen la remoción del

compuesto estudio, se logró una remoción de los 2 compuestos a través de los POAs utilizados, sin embargo, fue menor la eliminación comparada, al tratar agua desionizada.

- Se identificó un subproducto principal de degradación de la CBZ en el proceso US y US/foto-Fenton, el cual se purificó y se le realizaron análisis de RMN, por primera vez. El compuesto se identificó como 2,2'iminodibenzaldehído. Cabe destacar que investigaciones anteriores proponen la estructura del compuesto como 2,2'iminodibenzaldehído, pero no fue ha sido identificado en dichos estudios con la metodología implementada en el presente estudio. A partir de esto se propone una ruta de degradación para procesos de oxidación avanzada que involucran radiación.
- Se comprobó que el proceso de US y los POAs US/foto-Fenton y foto-Fenton, que incluyen radiación, favorecen la formación de diferentes subproductos de degradación, lo que se sugieren rutas diferentes de degradación de CBZ bajo los dos procesos evaluados. Esto se podría explicar debido a que en el US también están involucradas reacciones de pirólisis que favorecen la formación de ciertos intermediarios de reacción. Y en los POAs con radiación se invocan reacciones de fotólisis en las moléculas.
- Se identificaron 23 subproductos de degradación de DCF. Debido a su estructura compleja y el carácter no selectivo del OH[•], se proponen varias rutas de degradación para el DCF en el presente trabajo.

9. REFERENCIAS

- Agopcan Cinar, S., Ziylan-Yavaş, A., Catak, S., Ince, N. H., & Aviyente, V. (2017). Hydroxyl radical-mediated degradation of diclofenac revisited: a computational approach to assessment of reaction mechanisms and by-products. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(22), 18458-18469.
- Agüera, A. P. E. L. A., Pérez Estrada, L. A., Ferrer, I., Thurman, E. M., Malato, S., & Fernández-Alba, A. R. (2005). Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *Journal of Mass Spectrometry*, 40(7), 908-915
- Alalm, M. G., Tawfik, A., & Ookawara, S. (2015). Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 46-51.
- Alharbi, S. K., Kang, J., Nghiem, L. D., Van De Merwe, J. P., Leusch, F. D., & Price, W. E. (2017). Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI-LC-MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. *Process Safety and Environmental Protection*, 112, 222-234.
- Ali, F., Khan, J. A., Shah, N. S., Sayed, M., & Khan, H. M. (2018). Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: Kinetics, mechanism and toxicity investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 307-314.
- Amani-ghadim, A. R., Aber, S., Olad, A., & Ashassi-sorkhabi, H. (2013). Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 64, 68-78.
- Aristizabal-Ciro, C., Botero-Coy, A. M., López, F. J., & Peñuela, G. A. (2017). Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 7335-7347.
- Arvaniti, O. S., Frontistis, Z., Nika, M. C., Aalizadeh, R., Thomaidis, N. S., & Mantzavinos, D. (2020). Sonochemical degradation of trimethoprim in water matrices: Effect of operating conditions, identification of transformation products and toxicity assessment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 67, 105139.
- Asgharzadehahmadi, S., Raman, A. A. A., Parthasarathy, R., & Sajjadi, B. (2016). Sonochemical reactors:

- Review on features, advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 302-314.
- Aziz, K. H. H., Miessner, H., Mueller, S., Kalass, D., Moeller, D., Khorshid, I., & Rashid, M. A. M. (2017). Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1033-1041.
- Bae, S., Kim, D., & Lee, W. (2013). Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134, 93-102.1
- Bagal, M. V., & Gogate, P. R. (2014). Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(3), 1035-1043.
- Bi, L., Chen, Z., Li, L., Kang, J., Zhao, S., Wang, B., ... & Shen, J. (2021). Selective adsorption and enhanced photodegradation of diclofenac in water by molecularly imprinted TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124759.
- Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R. J., Castillo, N., Arias-Marín, L. P., ... & Hernandez, F. (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment*, 642, 842-853.
- Braeutigam, P., Franke, M., Schneider, R. J., Lehmann, A., Stolle, A., & Ondruschka, B. (2012). Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by Hydrodynamic-Acoustic-Cavitation (HAC). *Water research*, 46(7), 2469-2477.
- Cano, P. A., Jaramillo-Baquero, M., Zúñiga-Benítez, H., Londoño, Y. A., & Peñuela, G. A. (2020). Use of simulated sunlight radiation and hydrogen peroxide in azithromycin removal from aqueous solutions: optimization & mineralization analysis. *Emerging Contaminants*, 6, 53-61.
- Castrillón-Marín, M., & Rubio-Clemente, A. (2020). Optimización del proceso sono-foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales usando un diseño central compuesto. *Producción+ Limpia*, 15(2), 24-45.
- Caracciolo, A. B., Topp, E., & Grenni, P. (2015). Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 106, 25-36.
- Casierra-Martinez, H. A., Madera-Parra, C. A., Vargas-Ramírez, X. M., Caselles-Osorio, A., & Torres-López, W. A. (2020). Diclofenac and carbamazepine removal from domestic wastewater using a

- Constructed Wetland-Solar Photo-Fenton coupled system. *Ecological engineering*, 153, 105699.
- Cataldo, F. (2014). Hydrogen peroxide photolysis with different UV light sources including a new UV-LED light source. *New Frontiers in Chemistry*, 23(2), 99.
- Chiha, M., Hamdaoui, O., Baup, S., & Gondrexon, N. (2011). Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water. *Ultrasonics sonochemistry*, 18(5), 943-950.
- Chiha, M., Merouani, S., Hamdaoui, O., Baup, S., Gondrexon, N., & Pétrier, C. (2010). Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(5), 773-782.
- Chong, S., Zhang, G., Wei, Z., Zhang, N., Huang, T., & Liu, Y. (2017). Sonocatalytic degradation of diclofenac with FeCeOx particles in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.023>
- Congreso Nacional del Agua Orihuela. Innovación y Sostenibilidad. (2019). Congreso Nacional Del Agua Orihuela. Innovación y Sostenibilidad.
- Daware, G. B., & Gogate, P. R. (2020). Sonochemical degradation of 3-methylpyridine (3MP) intensified using combination with various oxidants. *Ultrasonics Sonochemistry*, 67, 105120.
- De Oliveira, L. L. D., Antunes, S. C., Gonçalves, F., Rocha, O., & Nunes, B. (2016). Acute and chronic ecotoxicological effects of four pharmaceuticals drugs on cladoceran *Daphnia magna*. *Drug and chemical toxicology*, 39(1), 13-21.
- Delgado, N., Navarro, A., Marino, D., Peñuela, G. A., & Ronco, A. (2019). Removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater using rotating biological contactors. *International journal of environmental science and technology*, 16(1), 1-10.
- Deng, J., Wang, H., Fu, Y., & Liu, Y. (2022). Phosphate-induced activation of peracetic acid for diclofenac degradation: Kinetics, influence factors and mechanism. *Chemosphere*, 287, 132396.
- Dhodapkar, R. S., & Gandhi, K. N. (2019). Pharmaceuticals and personal care products in aquatic environment: chemicals of emerging concern?. In *Pharmaceuticals and personal care products: waste management and treatment technology* (pp. 63-85). Butterworth-Heinemann.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 2016, 3-26.
- Droma, D., Kumar, S., Paul, T., Pal, P., Saharan, N., Kumar, K., & Poojary, N. (2021). Biomarkers for

- assessing chronic toxicity of carbamazepine, an anticonvulsants drug on *Pangasianodon hypophthalmus* (Sauvage, 1878). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 87, 103691.
- El-Aneed, A., Cohen, A., & Banoub, J. (2009). Mass spectrometry, review of the basics: electrospray, MALDI, and commonly used mass analyzers. *Applied Spectroscopy Reviews*, 44(3), 210-230.
- Eriksson, J., Svanfelt, J., & Kronberg, L. (2010). A photochemical study of diclofenac and its major transformation products. *Photochemistry and Photobiology*, 86(3), 528-532.
- Expósito, A. J., Monteagudo, J. M., Durán, A., & Fernández, A. (2017). Dynamic behavior of hydroxyl radical in sono-photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing antipyrine. *Ultrasonics sonochemistry*, 35, 185-195.
- Exposito, A. J., Monteagudo, J. M., Durán, A., San Martín, I., & González, L. (2018). Study of the intensification of solar photo-Fenton degradation of carbamazepine with ferrioxalate complexes and ultrasound. *Journal of hazardous materials*, 342, 597-605.
- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. L., Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and environmental safety*, 55(3), 359-370.
- Finkbeiner, P., Franke, M., Anschuetz, F., Ignaszak, A., Stelter, M., & Braeutigam, P. (2015). Sonoelectrochemical degradation of the anti-inflammatory drug diclofenac in water. *Chemical Engineering Journal*, 273, 214-222.
- Foteinis, S., Borthwick, A. G., Frontistis, Z., Mantzavinos, D., & Chatzisyneon, E. (2018). Environmental sustainability of light-driven processes for wastewater treatment applications. *Journal of Cleaner Production*, 182, 8-15.
- Gągol, M., Przyjazny, A., & Boczkaj, G. (2018). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review. *Chemical Engineering Journal*, 338, 599-627.
- Gallego-Ríos, S. E., & Peñuela, G. A. (2021). Evaluation of ibuprofen and diclofenac in the main rivers of Colombia and striped catfish *Pseudoplatystoma magdaleniatum*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(4), 1-17.
- Gao, X., Xu, Y., Ma, M., Rao, K., & Wang, Z. (2019). Simultaneous passive sampling of hydrophilic and hydrophobic emerging organic contaminants in water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 178, 25-32.

- García-Gómez, C., Gortáres-Moroyoqui, P., & Droguí, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), 96-105.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van der Ploeg, M., ... & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *International soil and water conservation research*, 3(1), 57-65.
- Ghauch, A., Baydoun, H., & Dermesropian, P. (2011). Degradation of aqueous carbamazepine in ultrasonic/Fe⁰/H₂O₂ systems. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 18-27.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments. *Producción+ Limpia*, 7(2), 52-73.
- Giraldo, A. L., Penuela, G. A., Torres-Palma, R. A., Pino, N. J., Palominos, R. A., & Mansilla, H. D. (2010). Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. *Water research*, 44(18), 5158-5167.
- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in environmental research*, 8(3-4), 501-551.
- Green, R. E., Newton, I. A. N., Shultz, S., Cunningham, A. A., Gilbert, M., Pain, D. J., & Prakash, V. (2004). Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent. *Journal of Applied ecology*, 41(5), 793-800.
- Griffero, L., Alcantara-Duran, J., Alonso, C., Rodríguez-Gallego, L., Moreno-Gonzalez, D., Garcia-Reyes, J. F., ... & Perez-Parada, A. (2019). Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons. *Science of the Total Environment*, 697, 134058.
- Guo, Q., Zhu, W., Yang, D., Wang, X., Li, Y., Gong, C., ... Luo, Y. (2021). A green solar photo-Fenton process for the degradation of carbamazepine using natural pyrite and organic acid with in-situ generated H₂O₂. *Science of the Total Environment*, 784, 147187.
- Gutiérrez Bouzán, M., & Droguet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. Gutiérrez, MC; Droguet, M." La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor". *Boletín Intexter*, juliol 2002, núm. 122, p. 35-41.
- Han, S., Choi, K., Kim, J., Ji, K., Kim, S., Ahn, B., ... & Giesy, J. P. (2010). Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater

- cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. *Aquatic toxicology*, 98(3), 256-264.
- Hernández, F., Ibáñez, M., Botero-Coy, A. M., Bade, R., Bustos-López, M. C., Rincón, J., ... & Bijlsma, L. (2015). LC-QTOF MS screening of more than 1,000 licit and illicit drugs and their metabolites in wastewater and surface waters from the area of Bogotá, Colombia. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(21), 6405-6416.
- Hong, M., Wang, Y., & Lu, G. (2020). UV-Fenton degradation of diclofenac, sulpiride, sulfamethoxazole and sulfisomidine: Degradation mechanisms, transformation products, toxicity evolution and effect of real water matrix. *Chemosphere*, 258, 127351.
- Huang, T., Zhang, G., Chong, S., Liu, Y., Zhang, N., Fang, S., & Zhu, J. (2017). Effects and mechanism of diclofenac degradation in aqueous solution by US/Zn⁰. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 676-685.
- H Huang, Y., Kong, M., Coffin, S., Cochran, K. H., Westerman, D. C., Schlenk, D., ... & Dionysiou, D. D. (2020). Degradation of contaminants of emerging concern by UV/H₂O₂ for water reuse: Kinetics, mechanisms, and cytotoxicity analysis. *Water Research*, 174, 115587.
- IDEAM. Atlas Interactivo - Radiación IDEAM. Retrieved August 3, 2021, from Atlas de Radiación Solar Ultravioleta y Ozono de Colombia website: <http://atlas.ideam.gov.co/visorAtlasRadiacion.html>
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., & Gamal El-Din, M. (2006). Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Engineering*, 28(6), 353-414.
- Keen, O. S., Dotson, A. D., & Linden, K. G. (2013). Evaluation of hydrogen peroxide chemical quenching agents following an advanced oxidation process. *Journal of Environmental Engineering*, 139(1), 137-140.
- Kosjek, T., Andersen, H. R., Kompare, B., Ledin, A., & Heath, E. (2009). Fate of carbamazepine during water treatment. *Environmental science & technology*, 43(16), 6256-6261.
- Kowalska, K., Maniakova, G., Carotenuto, M., Sacco, O., Vaiano, V., Lofrano, G., & Rizzo, L. (2020). Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. *Chemosphere*, 238, 124665.
- Krishnan, R. Y., Manikandan, S., Subbaiya, R., Biruntha, M., Govarthan, M., & Karmegam, N. (2021). Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A review. *Environmental*

Technology & Innovation, 23, 101757.

- Kwarciak-Kozłowska, A. (2019). Removal of pharmaceuticals and personal care products by ozonation, advance oxidation processes, and membrane separation. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology* (pp. 151-171). Butterworth-Heinemann.
- Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M. J., Snyder, S. A., & Van Dijk, H. C. (2012). Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. *Separation and Purification Technology*, 96, 33-43.
- Li, Y., Zhang, L., Liu, X., & Ding, J. (2019). Ranking and prioritizing pharmaceuticals in the aquatic environment of China. *Science of the Total Environment*, 658, 333-342.
- Li, Y., Yang, Y., Lei, J., Liu, W., Tong, M., & Liang, J. (2021). The degradation pathways of carbamazepine in advanced oxidation process: A mini review coupled with DFT calculation. *Science of The Total Environment*, 779, 146498.
- Li, Z. H., Zlabek, V., Velisek, J., Grabic, R., Machova, J., Kolarova, J., ... & Randak, T. (2011). Acute toxicity of carbamazepine to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): effects on antioxidant responses, hematological parameters and hepatic EROD. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74(3), 319-327.
- Lin, S., Rong, K., Lamichhane, K. M., Babcock, R. W., Kirs, M., & Cooney, M. J. (2020). Anaerobic-aerobic biofilm-based digestion of chemical contaminants of emerging concern (CEC) and pathogen indicator organisms in synthetic wastewater. *Bioresource technology*, 299, 122554.
- Liu, N., Zheng, M., Sijak, S., Tang, L., Xu, G., & Wu, M. (2015). Aquatic photolysis of carbamazepine by UV/H₂O₂ and UV/Fe (II) processes. *Research on Chemical Intermediates*, 41(10), 7015-7028.
- Lonappan, L., Brar, S. K., Das, R. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2016). Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review. *Environment International*, 96, 127-138.
- Madhavan, J., Kumar, P. S. S., Anandan, S., Zhou, M., Grieser, F., & Ashokkumar, M. (2010). Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment. *Chemosphere*, 80(7), 747-752.
- Miller, C. J., Wadley, S., & Waite, T. D. (2017). Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*; Stefan, MI, Ed, 297-332.

- Ma, Y. S., Sung, C. F., & Lin, J. G. (2010). Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 320-325.
- Montgomery, D. C. (2004). Douglas C. Montgomery-Diseño y Analisis de Experimentos-Limusa-Wiley (2004).pdf (p. 692). p. 692.
- Moreira, N. F., Orge, C. A., Ribeiro, A. R., Faria, J. L., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. (2015). Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. *Water research*, 87, 87-96.
- Moya-Llamas, M. J., Trapote, A., & Prats, D. (2018). Removal of micropollutants from urban wastewater using a UASB reactor coupled to a MBR at different organic loading rates. *Urban Water Journal*, 15(5), 437-444.
- Muñoz-Calderón, A., Zúñiga-Benítez, H., Valencia, S. H., Rubio-Clemente, A., Upegui, S. A., & Peñuela, G. A. (2020). Use of low frequency ultrasound for water treatment: Data on azithromycin removal. *Data in brief*, 31, 105947.
- Naddeo, V., Belgiorno, V., Kassinos, D., Mantzavinos, D., & Meric, S. (2010). Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: optimization of operating parameters. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(1), 179-185.
- Zúñiga Benítez, H. N. (2016). Degradación de disruptores endocrinos tipo alquil-parabeno y Benzofenona mediante procesos de oxidación avanzada.
- Nie, E., Yang, M., Wang, D., Yang, X., Luo, X., & Zheng, Z. (2014). Degradation of diclofenac by ultrasonic irradiation: kinetic studies and degradation pathways. *Chemosphere*, 113, 165-170.
- Okitsu, K., Suzuki, T., Takenaka, N., Bandow, H., Nishimura, R., & Maeda, Y. (2006). Acoustic multibubble cavitation in water: a new aspect of the effect of a rare gas atmosphere on bubble temperature and its relevance to sonochemistry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(41), 20081-20084.
- Pérez-Estrada, L. A., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E. M., Ferrer, I., & Fernández-Alba, A. R. (2005). Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environmental science & technology*, 39(21), 8300-8306.

- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: a review of the current literature. *Journal of environmental management*, 237, 408-423.
- Petkovšek, M., Zupanc, M., Dular, M., Kosjek, T., Heath, E., Kompare, B., & Širok, B. (2013). Rotation generator of hydrodynamic cavitation for water treatment. *Separation and purification technology*, 118, 415-423.
- Pohl, J., Ahrens, L., Carlsson, G., Golovko, O., Norrgren, L., Weiss, J., & Örn, S. (2019). Embryotoxicity of ozonated diclofenac, carbamazepine, and oxazepam in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, 225, 191-199.
- Praskova, E., Voslarova, E., Siroka, Z., Plhalova, L., Macova, S., Marsalek, P., ... & Svobodova, Z. (2011). Assessment of diclofenac LC50 reference values in juvenile and embryonic stages of the zebrafish (*Danio rerio*). *Polish journal of veterinary sciences*.
- Praskova, E., Plhalova, L., Chromcova, L., Stepanova, S., Bedanova, I., Blahova, J., ... & Svobodova, Z. (2014). Effects of subchronic exposure of diclofenac on growth, histopathological changes, and oxidative stress in zebrafish (*Danio rerio*). *The Scientific World Journal*, 2014.
- Priyan, V. V., Shahnaz, T., Suganya, E., Sivaprakasam, S., & Narayanasamy, S. (2021). Ecotoxicological assessment of micropollutant Diclofenac biosorption on magnetic sawdust: Phyto, Microbial and Fish toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123532.
- Qian, F., He, M., Wu, J., Yu, H., & Duan, L. (2019). Insight into removal of dissolved organic matter in post pharmaceutical wastewater by coagulation-UV/H₂O₂. *Journal of Environmental Sciences*, 76, 329-338.
- Qiu, W., Zheng, M., Sun, J., Tian, Y., Fang, M., Zheng, Y., ... & Zheng, C. (2019). Photolysis of enrofloxacin, pefloxacin and sulfaquinoxaline in aqueous solution by UV/H₂O₂, UV/Fe (II), and UV/H₂O₂/Fe (II) and the toxicity of the final reaction solutions on zebrafish embryos. *Science of The Total Environment*, 651, 1457-1468.
- Ramírez-Malule, H., Quiñones-Murillo, D. H., & Manotas-Duque, D. (2020). Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. *Emerging contaminants*, 6, 179-193.
- Rao, Y. F., Qu, L., Yang, H., & Chu, W. (2014). Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 23-32.
- Rao, Y., Yang, H., Xue, D., Guo, Y., Qi, F., & Ma, J. (2016). Sonolytic and sonophotolytic degradation of

- Carbamazepine: Kinetic and mechanisms. *Ultrasonics sonochemistry*, 32, 371-379.
- Raut-Jadhav, S., Pinjari, D. V., Saini, D. R., Sonawane, S. H., & Pandit, A. B. (2016). Intensification of degradation of methomyl (carbamate group pesticide) by using the combination of ultrasonic cavitation and process intensifying additives. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 135-142.
- Ravina, M., Campanella, L., & Kiwi, J. (2002). Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. *Water research*, 36(14), 3553-3560.
- Rayaroth, M. P., Aravind, U. K., & Aravindakumar, C. T. (2016). Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process. *Environmental Chemistry Letters*, 14(3), 259-290.
- Rodríguez-Chueca, J., Garcia-Cañibano, C., Sarro, M., Encinas, Á., Medana, C., Fabbri, D., ... & Marugán, J. (2019). Evaluation of transformation products from chemical oxidation of micropollutants in wastewater by photoassisted generation of sulfate radicals. *Chemosphere*, 226, 509-519.
- Rubio-Clemente, A., Chica, E., & Peñuela, G. (2019). Evaluation of the UV/H₂O₂ system for treating natural water with a mixture of anthracene and benzo [a] pyrene at ultra-trace levels. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(5), 4381-4392.
- Rubio-Clemente, A., Chica, E., & Penuela, G. A. (2018). Photovoltaic array for powering advanced oxidation processes: Sizing, application and investment costs for the degradation of a mixture of anthracene and benzo [a] pyrene in natural water by the UV/H₂O₂ system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2751-2761.
- Samantha Santibañez. (2014). DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO, IBUPROFENO Y SU MEZCLA, A TEMPERATURA AMBIENTE. Universidad Autónoma Del Estado de México.
- Shamsudin, M. S., Azha, S. F., & Ismail, S. (2022). A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107541.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic toxicology*, 68(2), 141-150.
- Serna-Galvis, E. A., Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Moncayo-Lasso, A., Ibáñez, M., Hernández, F., & Torres-Palma, R. A. (2019). Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water research*, 154,

349-360.

- Serpone, N., Terzian, R., Hidaka, H., & Pelizzetti, E. (1994). Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(10), 2634-2640.
- Shokri, A. (2018). Application of Sono-photo-Fenton process for degradation of phenol derivatives in petrochemical wastewater using full factorial design of experiment. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(4), 295-303.
- Sierra, R. S. C., Zúñiga-Benítez, H., & Penuela, G. A. (2021). Elimination of cephalexin and doxycycline under low frequency ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry*, 79, 105777.
- Singh, P., Pathak, A., Dixit, L., ZAHRA, K., & Yadav, S. (2019). EFFECT OF DICLOFENAC SODIUM ON GLYCOGEN CONTENT OF ZEBRA FISH DANIO RERIO. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 9(3), 1-4.
- Takahashi, M., Chiba, K., & Li, P. (2007). Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(6), 1343-1347.
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de fármacos. Una revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1), 80-101.
- Thanekar, P., Panda, M., & Gogate, P. R. (2018). Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. *Ultrasonics sonochemistry*, 40, 567-576.
- Tran, N., Drogui, P., Brar, S. K., & De Coninck, A. (2017). Synergistic effects of ultrasounds in the sonoelectrochemical oxidation of pharmaceutical carbamazepine pollutant. *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 380-388.
- Tran, N., Drogui, P., Nguyen, L., & Brar, S. K. (2015). Optimization of sono-electrochemical oxidation of ibuprofen in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2637-2646.
- Tribskorn, R., Casper, H., Scheil, V., & Schwaiger, J. (2007). Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1405-1416.
- Vega-Garzon, L. P., Gomez-Miranda, I. N., & Peñuela, G. A. (2018). Benzophenone-3 ultrasound degradation in a multifrequency reactor: Response surface methodology approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 201-207.

- Verma, A., Kaur Hura, A., & Dixit, D. (2015). Sequential photo-Fenton and sono-photo-Fenton degradation studies of Reactive Black 5 (RB5). *Desalination and Water Treatment*, 56(3), 677-683.
- Verma, M., & Haritash, A. K. (2019). Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102886.
- Vieno, N., & Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—A review. *Environment international*, 69, 28-39.
- Villota, N., Ferreira, C., Qulatein, H. A., Lomas, J. M., & Lombraña, J. I. (2021). Turbidity Changes during Carbamazepine Oxidation by Photo-Fenton. *Catalysts*, 11(8), 894.
- 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(4), 497-505.
- Vogna Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., & d'Ischia, M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water research*, 38(2), 414-422.
- Wang, J., Wang, Z., Vieira, C. L., Wolfson, J. M., Pingtian, G., & Huang, S. (2019). Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology. *Ultrasonics sonochemistry*, 55, 273-278.
- Wang, S., & Wang, J. (2019). Oxidative removal of carbamazepine by peroxymonosulfate (PMS) combined to ionizing radiation: Degradation, mineralization and biological toxicity. *Science of The Total Environment*, 658, 1367-1374.
- Wijekoon, K. C., McDonald, J. A., Khan, S. J., Hai, F. I., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2015). Development of a predictive framework to assess the removal of trace organic chemicals by anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource technology*, 189, 391-398.
- Xiao, Y., Yaohari, H., De Araujo, C., Sze, C. C., & Stuckey, D. C. (2017). Removal of selected pharmaceuticals in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) with/without powdered activated carbon (PAC). *Chemical Engineering Journal*, 321, 335-345.
- Xu, L. J., Chu, W., & Graham, N. (2014). Degradation of di-n-butyl phthalate by a homogeneous sono-photo-Fenton process with in situ generated hydrogen peroxide. *Chemical Engineering Journal*, 240, 541-547.
- Yang, B., Deng, J., Yu, G., Deng, S., Li, J., Zhu, C., ... & Guo, T. (2018). Effective degradation of carbamazepine using a novel electro-peroxone process involving simultaneous electrochemical

- generation of ozone and hydrogen peroxide. *Electrochemistry Communications*, 86, 26-29.
- Zhang, L., Fu, Y., Wang, Z., Zhou, G., Zhou, R., & Liu, Y. (2021). Removal of diclofenac in water using peracetic acid activated by zero valent copper. *Separation and Purification Technology*, 276, 119319.
- Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151–1161. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>
- Zhao, J., Liu, Y., Wang, Q., Fu, Y., Lu, X., & Bai, X. (2018). The self-catalysis of ferrate (VI) by its reactive byproducts or reductive substances for the degradation of diclofenac: Kinetics, mechanism and transformation products. *Separation and Purification Technology*, 192, 412-418.
- Zúñiga-Benítez, H., & Peñuela, G. A. (2018). Application of solar photo-Fenton for benzophenone-type UV filters removal. *Journal of environmental management*, 217, 929-938.
- Zúñiga-Benítez, H., Soltan, J., & Peñuela, G. (2014). Ultrasonic degradation of 1-H-benzotriazole in water. *Water science and technology*, 70(1), 152-159.
- Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., ... & Heath, E. (2013). Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(4), 1104-1112.