

**EVALUACIÓN DE UN REACTOR FOTO-CATALÍTICO PARA EL TRATAMIENTO DE
AGUA RESIDUAL HOSPITALARIA**

Proyecto de Investigación para optar el título de Ingeniero Químico

POR

JESÚS ALBERTO VALENZUELA BARRERA

Asesores:

Ph.D. Ricardo A. Torres Palma

M.Sc. Efraím A. Serna Galvis

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
MEDELLÍN
2019**



Tabla de contenido

1. Introducción	5
2. Objetivos	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos.....	6
3. Marco Teórico	6
3.1 Impacto de la resistencia antibiótica en la salud humana	6
3.2 Los antibióticos como contaminantes del agua	7
3.3 Procesos de oxidación avanzada como alternativa para el tratamiento de aguas	7
3.4 Proceso foto-Fenton.....	8
4. Metodología	8
4.1 Ensamble del foto-reactor piloto	8
4.2 Selección los contaminantes modelo	9
4.3 Seguimiento a la degradación de los contaminantes modelo	10
4.4 Caracterización de las aguas hospitalarias reales	11
4.5 Caracterización del reactor	11
• Flujo	11
• Volumen total irradiado	12
• Tiempo de residencia	12
• Angulo de posición del reactor.....	13
• Medición de la radiación solar	13
• Temperatura:.....	14
4.6 Reactivos	14
5. Resultados y discusión.....	15
5.1 Degradación de los contaminantes modelo por fotólisis.....	15
5.1.1 Efecto de la intensidad de radiación	15
5.1.2 Efecto del flujo.....	16
5.1.3 Degradación individual de los contaminantes Ciprofloxacino y Diclofenaco por luz solar (fotólisis) 17	
5.1.4 Degradación simultanea de CIP y DFC por luz solar.....	21
5.2 Degradación de contaminantes modelos con Foto-Fenton.....	21
5.3 Degradación en agua hospitalaria simulada (HWWs).....	25
5.4 Tratamiento de aguas reales.....	27
6. Conclusiones.....	29
7. Referencias Bibliográficas.....	30
8. Anexos	34



Resumen

Las aguas residuales hospitalarias son reconocidas hoy en día como una de las principales fuentes de ingreso de contaminantes tales como los antibióticos y analgésicos al medio natural, por lo cual la búsqueda de procesos eficientes para su tratamiento es una necesidad. Así pues, en la presente investigación se evaluó la aplicación de un reactor foto-catalítico tipo CPC, construido con materiales de bajo costo y basado en la utilización de luz solar, para el tratamiento de aguas residuales hospitalarias. En primer lugar, se realizó la caracterización básica del reactor (determinación de volumen irradiado, tiempos de residencia, intensidad de radiación, régimen de flujo). Considerando dos compuestos farmacéuticos relevantes (ciprofloxacino (CIP) y diclofenaco (DFC), los cuales son típicamente hallados en aguas residuales hospitalarias y municipales), se desarrollaron los procesos de tratamiento, iniciando con el análisis del efecto de la intensidad de radiación y el régimen de flujo sobre la degradación por acción directa de la luz solar en el foto-reactor (fotólisis). Encontrándose que mayor intensidad de radiación solar y un flujo alto ($Re \sim 2500$) favorece la eliminación de los fármacos. Luego, se examinó la degradación de CIP y DFC, en el sistema de reacción por el proceso Foto-Fenton solar (luz solar, hierro (III) y peróxido de hidrógeno); y el seguimiento cromatográfico (UHPLC) mostró que el foto-Fenton degradó hasta 10 veces más rápido que la fotólisis estos contaminantes indicadores. Dada la efectividad del foto-reactor usando en el sistema foto-Fenton, éste se aplicó a dos matrices complejas: un agua residual hospitalaria simulada (sintetizada en laboratorio) y un efluente real del Hospital de Tumaco (Nariño-Colombia), para la eliminación simultánea de CIP y DFC. En la primera agua (residual hospitalaria simulada) en 150 min (120 kJ/L de energía acumulada) de tratamiento se logró degradar 4.5 y 3.5 mg/L de ciprofloxacina y diclofenaco respectivamente. En la matriz real (la cual es más compleja), luego de 180 min (550 kJ/L de energía acumulada) de tratamiento en el reactor se removió 1 y 2 mg/L de ciprofloxacina y diclofenaco correspondientemente. Por lo tanto, fue posible concluir que en el foto-reactor, los contaminantes pueden ser degradados por acción de la luz solar, la degradación de CIP y DFC es más eficiente al utilizar el sistema foto-Fenton y que dicho sistema es aplicable para el tratamiento de agua residual hospitalaria, mostrando que un foto-reactor de bajo costo y con fuente de irradiación gratuita y abundante en nuestro país (la luz solar) es una alternativa viable para el procesamiento de matrices acuosas con sustancias problemáticas como los efluentes hospitalarios.

Palabras claves: Foto-reactor CPC, Agua residual hospitalaria, Foto-Fenton solar, Tratamiento de aguas, Degradación de fármacos, Ciprofloxacina, Diclofenaco.

1. Introducción

El agua es un recurso vital para las actividades humanas tanto de supervivencia como de desarrollo económico, y al mismo tiempo es la principal receptora de los productos de dichas actividades. Diariamente, a las aguas naturales llegan los efluentes de las plantas de tratamiento municipal y en algunos casos descargas directas sin tratamiento [1,2]. Entre los componentes que ingresan por estas vías a las aguas ambientales se encuentran los antibióticos que son considerados contaminantes emergentes (CEs); los cuales requieren especial atención, puesto que al entrar al ambiente se convierte en un factor de alto riesgo para la salud ambiental y humana por promover el desarrollo de bacterias resistentes a antibióticos [3].

Una de las principales fuentes de antibióticos son las aguas residuales hospitalarias [3-6]. Estas aguas son recibidas por las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales (PTAR), donde típicamente se usan como tratamientos secundarios sistemas biológicos tales como lodos activados, los cuales son ineficientes para la eliminación de antibióticos [3]. Al final, los efluentes de las plantas de tratamiento son descargados en los cuerpos de agua natural tales como ríos o lagos, y de forma preocupante, en muchas poblaciones de Colombia, las aguas residuales hospitalarias sin tratamiento previo llegan directamente a las aguas ambientales.

Trabajos previos sobre la aplicación de procesos clásicos como la cloración, han evidenciado que la degradación de sustancias de naturaleza química como los antibióticos puede llevar a la formación de productos organoclorados potencialmente cancerígenos [7]. Por lo tanto, tecnologías de tratamiento más sofisticadas y que minimicen los riesgos de formación de subproductos peligrosos, son requeridas para la eliminación de antibióticos en aguas residuales.

Los procesos oxidativos no convencionales (procesos de oxidación avanzada), que han mostrado alta eficiencia para la degradación de una gran variedad de sustancias orgánicas en aguas [8-14], representan una alternativa para la eliminación de antibióticos; y cuya investigación podría conducir a la generación de sistemas de tratamiento de bajo costo económico y adaptables al contexto colombiano. Dentro de ellos los sistemas que usan el sol, como fuente de radiación, son los mas prometedores, debido al ahorro energético que su uso supone. Con base en lo anterior, el presente trabajo aborda el ensamble y evaluación de un reactor foto-catalítico (usando luz solar) de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residual hospitalaria.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

- Evaluar la aplicación de un reactor foto-catalítico (basado en luz solar) para el tratamiento de agua residual hospitalaria.

2.2 Objetivos específicos

- Ensamblar un reactor foto-catalítico (Colector Parabólico Compuesto, CPC) utilizando materiales de bajo costo y fácil acceso.
- Determinar el efecto del caudal e intensidad de radiación del reactor sobre la degradación de sustancias modelo.
- Aplicar el sistema de reacción foto-catalítico para el tratamiento de aguas sintéticas.
- Caracterizar un agua residual hospitalaria real a través de la determinación de los parámetros fisicoquímicos globales (pH, sólidos totales, conductividad, DQO, etc.).
- Aplicar el sistema de reacción foto-catalítico para el tratamiento de un agua residual hospitalaria real.

3. Marco Teórico

3.1 Impacto de la resistencia antibiótica en la salud humana

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), actualmente la resistencia a los antibióticos es considerada una grave amenaza de orden global para la salud pública, que puede afectar cualquier persona en cualquier etapa de la vida [15]. Se estima que en Europa mueren 25.000 personas cada año por bacterias resistentes a antibióticos, y en Estados Unidos alrededor de 2 millones de infecciones y 23.000 muertes anuales se deben a microorganismos resistentes.

En países en vía de desarrollo como Colombia hay pocos estimativos sobre las muertes por resistencia bacteriana. Sin embargo, es reconocida la gran cantidad de enfermedades infecciosas y limitaciones al acceso de nuevos antibióticos. Adicionalmente, la aparición en los últimos años de infecciones no tratables y causadas por microorganismos resistentes a varios antibióticos a la vez (multiresistentes), advierte la llegada de una era post-antibiótica, donde no exista tratamiento efectivo para combatir las enfermedades infecciosas [16]. En este contexto es urgente el control de la diseminación de bacterias resistentes y una vía para tal propósito es limitar la llegada de los antibióticos a los cuerpos de agua aplicando metodologías de degradación eficientes.

3.2 Los antibióticos como contaminantes del agua

Los antibióticos son el grupo terapéutico más utilizado para el tratamiento de infecciones en humanos, por lo cual gran cantidad de estos llegan a las aguas residuales municipales desde los efluentes hospitalarios [3]. Dada la naturaleza antimicrobiana de los antibióticos, los procesos biológicos clásicos (sistemas aeróbicos y anaeróbicos) utilizados en las PTAR como tratamientos secundarios son ineficientes para su eliminación y finalmente estas sustancias llegan a los cuerpos de agua natural [3,17–19].

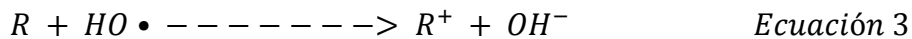
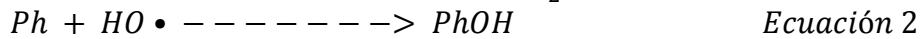
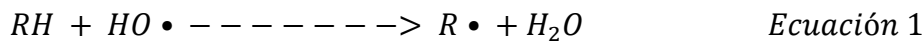
El continuo ingreso de antibióticos al medio acuático, provenientes de las aguas residuales hospitalarias, generan contaminación con impactos muy negativos sobre la salud ambiental y humana. Aunque en el agua las concentraciones de antibióticos suelen ser mucho más bajas (de ng/L a µg/L) que los utilizados en el tratamiento de humanos, estas cantidades son suficientes para inducir una selección artificial conducente al desarrollo de bacterias resistentes [7]. La presencia de estos contaminantes en el agua representa un riesgo de propagación de la resistencia bacteriana en el medio ambiente y la transferencia del ambiente acuático al ser humano y/o animales; lo que puede redundar en enfermedades no curables con los antibióticos disponibles actualmente [3,22].

3.3 Procesos de oxidación avanzada como alternativa para el tratamiento de aguas

Procesos convencionales para el tratamiento de aguas tales como la coagulación, la floculación, la sedimentación y la adsorción sobre carbón activado, no son capaces de eliminar los contaminantes microbiológicos y químicos, sino que realizan un cambio de fase del problema (de líquido a sólido); generando residuos sólidos contaminados que requieren un tratamiento posterior. Procesos fisicoquímicos tales como la cloración, la ozonización o la aplicación de luz ultravioleta permiten la eliminación parcial de fármacos [23]. Además, la cloración tiene el inconveniente de producir compuestos organoclorados (muchos con características cancerígenas) [7] y la ozonización en presencia de bromuro conduce a la formación de bromatos (también con propiedades cancerígenas) [24,25]. Por lo cual es urgente la implementación de nuevos procesos capaces de transformar antibióticos en sustancias inocuas. En este sentido, surge una oportunidad para las tecnologías no convencionales como los procesos de oxidación avanzada (POA).

Los POA son metodologías que se caracterizan por la producción de especies químicas altamente reactivas y con tiempos de vida cortos (ps a ns), principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$, $E^\circ = 2.8 \text{ V}$). Estas especies químicas son poco selectivas y potencialmente pueden atacar cualquier compuesto de naturaleza orgánica [28], haciendo de estos procesos una alternativa para el tratamiento de los contaminantes refractarios del agua como los son los antibióticos u otros fármacos. Los POA conducen a la eliminación de los contaminantes a través de reacciones de abstracción de hidrógeno (Ec. 1), adición a sistemas pi (Ec. 2) o transferencia de electrones (Ec. 3). La acción

intensiva de dichas especies reactivas puede conducir a la mineralización de los contaminantes (completa transformación en dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos) [29].

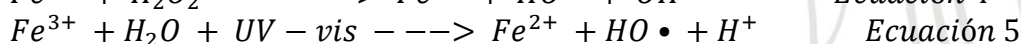
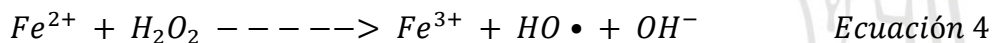


Existen distintas formas de generar el radical hidroxilo, en este trabajo nos enfocaremos en el sistema foto-Fenton dadas sus bondades (ver sección siguiente).

3.4 Proceso foto-Fenton

En el proceso foto-Fenton el radical hidroxilo se produce a partir de la reacción de hierro (II) y peróxido de hidrogeno (Ec. 4) y de la foto-reducción de hierro (III) usando luz UV-Vis (Ec. 5) [30].

La regeneración del ion ferroso a partir del ion férrico hace que el proceso sea catalítico, requiriendo así pequeñas cantidades de hierro para desarrollarse eficientemente. De manera interesante, el proceso foto-Fenton puede aprovechar la radiación solar (fuente de luz natural y gratuita, además de abundante y muy disponible en nuestro país). Aunque se ha mostrado que el proceso foto-Fenton tiene un mejor desempeño a pH alrededor de 3 [30], estudios recientes han probado su aplicabilidad en sistemas a pH cercanos a la neutralidad [30], evidenciando su potencial en aguas reales.



4. Metodología

4.1 Ensamble del foto-reactor piloto

Para el desarrollo de la presente investigación se propuso la utilización de un reactor solar tipo CPC (Figura 1). La selección de los materiales para el debido ensamblaje se realizó teniendo en cuenta el impacto ambiental, el costo y la disponibilidad en el mercado. El reactor foto-catalítico fue estructurado en ángulo de aluminio de ¾ de pulgada. Como pantallas parabólicas se usaron hojas de aluminio (material de fácil acceso, liviano y con alto índice de reflexión de los rayos solares). Por otra parte, los tubos por donde circulan las muestras acuosas fueron recuperados de lámparas fluorescentes desechadas después de su vida útil; estos permiten el paso de los rayos solares necesarios para que se dé la reacción de foto-Fenton. Para dar continuidad de flujo entre los tubos, conexiones de polímeros (PAVCO) fueron seleccionadas teniendo

en cuenta su durabilidad y estabilidad frente a agentes químicos como hierro en solución y peróxido de hidrógeno. Finalmente, para la circulación de las aguas se empleó una bomba centrífuga (MD-40RM-220N).

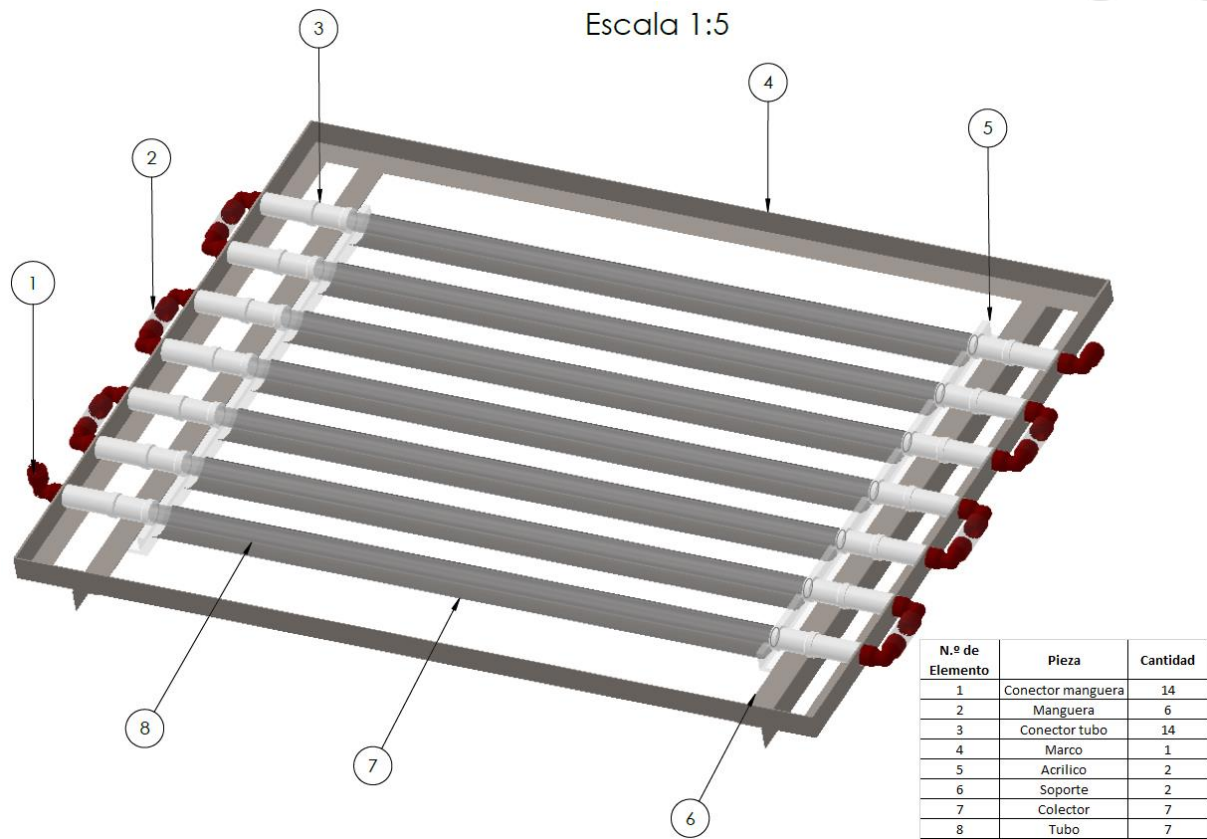


Figura 1. Esquema del reactor ensamblado

4.2 Selección los contaminantes modelo

Aunque las aguas residuales hospitalarias contienen múltiples sustancias farmacéuticas [31]; como estrategia de aproximación inicial para el tratamiento de estas aguas, dentro del amplio grupo de CEs, se seleccionaron dos compuestos relevantes (ciprofloxacina y diclofenaco; Figura 2), dada su presencia en medios acuáticos colombianos de interés (aguas residuales hospitalarias y efluentes de PTAR). El primer compuesto, es un antibiótico del grupo de las fluoroquinolonas, con efecto bactericida y se ha encontrado en efluentes de PTARs en ciudades como Medellín y Bogotá con concentraciones mayores de 1 µg/L, y en agua hospitalaria a 10,7 µg/L [31]. El segundo, es un analgésico/antiinflamatorio consumido masivamente en Colombia y se han reportado concentraciones de 0,2 µg/L en efluentes de PTARs de las mismas ciudades, y en agua hospitalaria a 0,04 µg/L [32].

Cabe mencionar que ambos compuestos modelo son de gran consumo a nivel mundial y son frecuentemente detectados tanto en aguas residuales hospitalarias como en efluentes de PTAR municipales [31]. Adicionalmente la

resistencia bacteriana a fluoroquinolonas es un problema reconocido que podría mitigarse un poco al degradar eficientemente antibióticos como la Ciprofloxacina. Por otra parte, la legislación actual de Suiza (la cual es un referente mundial) para aguas ha escogido el Diclofenaco como un CE de referencia y cuya eliminación de sus aguas residuales debe ser monitoreada [33]. Estos hechos también soportan la elección de Ciprofloxacina (CIP) y Diclofenaco (DFC) como sustancias modelo, para el presente trabajo.

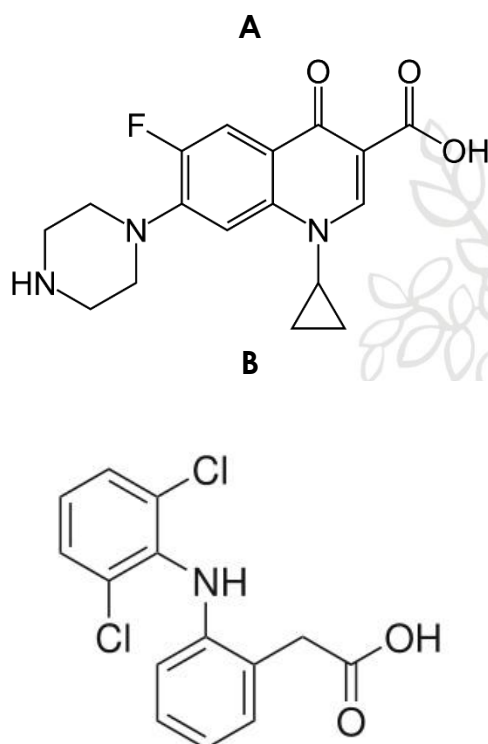


Figura 2. Estructura química de Ciprofloxacina (A) y Diclofenaco (B).

4.3 Seguimiento a la degradación de los contaminantes modelo

El seguimiento a la degradación de CIP y DFC se realizó mediante cromatografía líquida con detección UV-visible (usando un equipo Thermoscientific UHPLC-Ultimate 3000) [34]. Las condiciones cromatográficas específicas se presentan en la Tabla 1.

La potencia antimicrobiana residual de las aguas procesadas se estableció usando el método de difusión en agar (método Kirby-Bauer) con microorganismos indicadores sensibles a antibióticos (ej. *E. coli*, *S. aureus*) [35].

Tabla 1. Condiciones cromatográficas para el seguimiento de CIP y DFC.

Contaminante	Ciprofloxacina	Diclofenaco
--------------	----------------	-------------

Fase estacionaria	C18 5um 4.6x150 mm Acclaim TM 120	C18 5um 4.6x150 mm Acclaim TM 120
Fase móvil	Acetonitrilo / Buffer ácido fórmico pH 3 15/85	Acetonitrilo / Buffer ácido fórmico pH 3 80/20
Flujo	1 mL/min	0.5 mL/min
Longitud de onda de detección	280 nm	260 nm

4.4 Caracterización de las aguas hospitalarias reales

Agua residual real del Hospital San Andrés de Tumaco (Tumaco-Nariño, ver detalles de la institución en <http://hospitalsanandresese.gov.co/>) fue considerada. La muestra correspondía a aguas residuales sin ningún tipo de pretratamiento para un día (13 de febrero de 2019) de operación normal del hospital. A la muestra cruda de agua residual se le determinó: pH (medición directa con pH-metro), demanda química de oxígeno (DQO, usando el método de reflujo cerrado de acuerdo al Standard Methods 5220), sólidos totales (aplicando el Standard Methods 2540), conductividad eléctrica (por medición directa con conductímetro) y espectro de absorción UV-Vis (200-700 nm, utilizando un espectrofotómetro Metler-Toledo UV-5).

4.5 Caracterización del reactor

Una vez ensamblado el foto-reactor se establecieron los parámetros importantes de operación para su funcionamiento adecuado como se detalla a continuación:

- **Flujo:** Inicialmente se determinó el tipo de flujo con el que permite operar el sistema, se calculó el número de Reynolds (Ec. 6), en las dos posiciones posibles del control de la bomba. Para las mediciones de caracterización del reactor se utilizó agua destilada, la cual es una primera aproximación al agua residual hospitalaria dado que los fármacos allí presentes están en concentraciones muy bajas ng/L-µg/L, y componente mayoritario es el agua [31].

$$Re = \frac{vD\rho}{\mu} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

v = Velocidad del flujo

D = Diámetro del tubo

ρ = Densidad del fluido

μ = Viscosidad del fluido

Tabla 2. Variables y número de Reynolds (Re) para las dos posiciones posibles de la bomba en el sistema.

Variable	Valor
v_1 (m/s)	0,099
v_2 (m/s)	0,013
D (m)	0,026
ρ (kg/m ³)	1000
μ (kg/m * s)	0,001
Re_1	2554,6
Re_2	326,5

Según el valor obtenido en el cálculo del número de Reynolds (Tabla 2), se encontró que la bomba permite operar a un régimen laminar ($Re < 2100$) y a un régimen de transición laminar a turbulento (Re 2500-3000). [36]

- **Volumen total irradiado:** Se definió el uso de tres tubos del foto-reactor, aprovechando su carácter modular (podrían ser utilizados hasta siete tubos), con el fin de tener un volumen total tratado de 4 L: Así, el volumen total irradiado, se determinó mediante la siguiente ecuación (Ec. 7):

$$V_{Ti} = A \cdot L * 3 \quad \text{Ecuación 7}$$

con:

V_{Ti} = Volumen total irradiado

L = Longitud de un tubo

$A \cdot$ = Área transversal de un tubo

V = Volumen total tratado

As = Área superficial de un tubo

Tabla 3. Datos geométricos del foto-reactor

Variable	Valor
D (m)	0,026
L (m)	0,900
As (m ²)	0,0735
$A \cdot$ (m ²)	0,00053
V (m ³)	0,00400
V_{Ti} (m ³)	0,00143

De esta manera, utilizando tres tubos, el volumen irradiado en el reactor fue de 0,00143 m³.

- **Tiempo de residencia:** Teniendo definido el tipo de flujo al cual operó la bomba centrífuga y el volumen total irradiado, el tiempo en el cual el

agua en tratamiento permaneció bajo irradiación en el reactor se calculó así (Ec. 8):

$$t = \frac{V_{Ti}}{Q} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

V_{Ti} = Volumen total irradiado

Q = Flujo volumétrico

Tabla 4. Determinación del tiempo de residencia en el reactor

Variable	Valor
$V_{Ti}(m^3)$	0,00143
$Q_1(m^3/s)$	0,000104 (6.25 L/min)
$Q_2(m^3/s)$	1,33E-05 (0.80 L/min)
$t_1(s)$	13,74
$t_2(s)$	107,5

- **Angulo de posición del reactor:** el foto-reactor CPC posee la ventaja de que su geometría permite captar la luz directa y difusa [37], permitiendo concentrar de radiación solar. Aunque para la ciudad de Medellín, el ángulo ideal de posición del reactor debe ser igual a su latitud, es decir 6.13° , ya que a esta inclinación el cenital solar sería igual a 90° , valor en el cual se absorbe en mayor proporción la radiación solar tanto directa como difusa [38], la infraestructura disponible para nuestro reactor CPC permitía un ángulo de inclinación de 32.7° .
- **Medición de la radiación solar:** Debido a que el reactor usa como fuente de radiación la luz solar, se realizaron mediciones a diferentes horas determinando la intensidad de luz solar aprovechable para el tratamiento de las aguas (degradación de contaminantes). Para tal propósito se usó un radiómetro Solar Light PMA 2100 (que permitía establecer la intensidad de radiación UVA) y una aplicación Pyranometer para celular Iphone (que permitía una medición piranométrica, i.e., intensidad UV-Vis). La Tabla 5 ejemplifica la medición de la intensidad de radiación por ambos instrumentos durante una mañana.

Tabla 5. Evolución de Intensidad de radiación (I) medida con la aplicación Pyranometer para celular (intensidad total) y con radiómetro (radiación UVA)

Fecha: 01/02/2019		
Hora	I (Celular) W/m ²	I (Radiómetro) W/m ²
10:00 a.m.	260	9,8
10:15 a.m.	408	15,6
10:30 a.m.	343	14,2
10:45 a.m.	726	28,3
11:00 a.m.	726	27,6
11:15 a.m.	933	28,2
11:30 a.m.*	225	8,79
11:45 a.m.	1091	29,8
12:00 m*	172	8,28

*A las 11:30 a.m. y 12:00 m se tenía un cielo parcialmente nublado.

De la Tabla 5 se puede notar que la intensidad de radiación en el radiómetro corresponde al 3% de la determinada con el celular, lo cual es coherente con el porcentaje de UVA en la radiación solar total que llega a la superficie terrestre, indicando que el uso de la aplicación (celular) es una buena alternativa para la medición de la intensidad de radiación solar.

De otro lado, las mediciones mostraron que la intensidad de radiación aumenta a medida que avanza el tiempo desde las 9:00 a.m. hasta llegar a las 12:00m (hora en la cual el sol se encuentra al ángulo cenital de 90° con respecto a la tierra), mientras que entre las 13:00 y las 16:00 horas va disminuyendo. De acuerdo con esto, se encontró que el rango de 9:00 a 16:00 horas era el adecuado para realizar los experimentos.

- **Temperatura:** Cabe mencionar aquí, que durante todos los experimentos desarrollados en el presente trabajo la temperatura de la muestra acuosa en el foto-reactor permaneció por debajo de los 35 °C.

4.6 Reactivos

La tabla 6 presenta los reactivos y sus respectivos proveedores utilizados para el desarrollo del presente trabajo:

Tabla 6. Reactivos utilizados en el proyecto de investigación

Reactivo	Formula Química	Proveedor
<i>Ciprofloxacina</i>	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	Laproff
<i>Diclofenaco sodico</i>	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	Laproff
<i>Peroxido de hidrogeno (30% m/v)</i>	H ₂ O ₂	PanReac
<i>Sulfato de hierro heptahidratado</i>	FeSO ₄ · 7H ₂ O	PanReac

5. Resultados y discusión

5.1 Degradación de los contaminantes modelo por fotólisis

Antes de aplicar el proceso foto-Fenton, se evaluó la capacidad degradativa de la luz solar (fotólisis) sin adición de hierro y peróxido de hidrógeno al reactor CPC. En este punto, también fue determinado el efecto de la intensidad de radiación y del flujo de agua en el sistema.

5.1.1 Efecto de la intensidad de radiación

La cantidad de radiación solar que llega a la superficie terrestre viene condicionada por el ángulo cenital solar (que depende de la latitud del lugar), la declinación solar (dependiente del mes), el día y la hora [39]. Cabe señalar que los foto-reactores solares difieren significativamente de los reactores químicos clásicos en el hecho de que su geometría y diseño deben asegurar que la radiación solar se aproveche al máximo, así que la intensidad de radiación es determinante; tanto que variables convencionales como temperatura y presión resultan ser menos importantes para los fines de operación del proceso fotoquímico [37]. Además, es reconocido que la luz solar *per se* puede inducir la transformación de sustancias químicas [38]. Por lo tanto, inicialmente se evaluó la fotólisis de uno de los contaminantes modelo a diferentes intensidades de radiación solar, para lo cual se realizó el experimento en el reactor CPC en días diferentes. La Figura 3 muestra la evolución de CIP sometida a radiación solar de dos distintas intensidades. El día A presentó una intensidad de radiación (I_{total} : 507 W/m² e I_{UVA} : 14.91 W/m²) menor que el día B (I_{total} : 1317 W/m² e I_{UVA} : 38.74 W/m²).

Dado que, en un mismo día entre sus diferentes horas la intensidad de radiación solar varía (ver Tabla 5), para analizar mejor la degradación de contaminantes se debe determinar la energía acumulada (E) utilizando la Ec. 9:

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \left(\frac{A}{V} \right); \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

$E_{UV,n}$ = Energía acumulada, por unidad de volumen, para una muestra n del proceso fotocatalítico

$\overline{UV}_{G,n}$ = Radiación media útil incidente (W/m²)

A = Superficie exterior del reactor

V = Volumen total irradiado del reactor

De la Figura 3 se puede observar que en ambos días (A y B) en un mismo rango de tiempo la concentración de CIP disminuye, evidenciando que la luz solar (fotólisis) es capaz de promover la transformación del compuesto. Sin embargo, para el día B la degradación del contaminante es mayor. Como lo

indica el inset de la Figura 3, para el día B la energía acumulada a los 45 min es mayor (es decir que en ese día hubo una mayor intensidad de radiación solar que en el día A). Al tenerse una mayor intensidad de radiación solar se favorece la degradación por procesos fotoquímicos [40]. Así pues, para la operación de nuestro foto-reactor CPC una mayor intensidad de radiación solar (y en consecuencia E más alta) permite mayores degradaciones de los contaminantes.

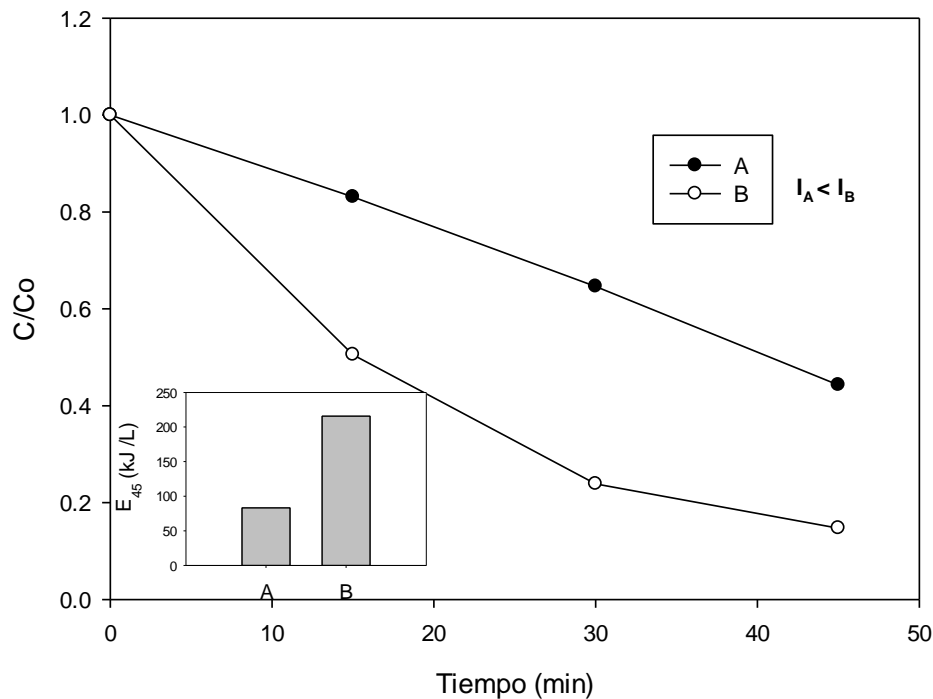


Figura 3. Efecto de la intensidad de radiación solar en la degradación de CIP. Condiciones experimentales: [Contaminante]: 5 ppm, Flujo: 6.25 L/min, Volumen total: 4 L y pH inicial: 6.45. E_{45} : energía acumulada a los 45 min de tratamiento.

5.1.2 Efecto del flujo

La bomba ensamblada al foto-reactor permitía dos flujos (Q) uno alto y otro bajo. Entonces, se evaluó el efecto de tales flujos sobre la foto-degradación de CIP y los resultados se presentan en la Figura 4. En esta figura podemos observar que al flujo de 6.25 L/min (Re : 2554.6, régimen de transición laminar-turbulento, ver Tabla 2) se requiere la mitad de la energía que al flujo de 0.8 L/min (Re : 326.5, régimen laminar, ver Tabla 2) para degradar la misma cantidad de CIP por fotólisis. Esto significa en nuestro sistema de reacción el flujo en régimen de transición es más conveniente para la degradación de los contaminantes. El régimen de transición permite desordenar el flujo induciendo una mayor transferencia de masa y hace que las sustancias problema pasen mayor número de veces por la sección irradiada del reactor.

De hecho, desde la literatura se plantea que para reactores CPC es mejor el tipo de flujo perteneciente al régimen turbulento [37]. Bajo tal consideración, para las siguientes etapas de la investigación, el flujo de operación se fijó en 6.25 L/min (Re: 2554.6).

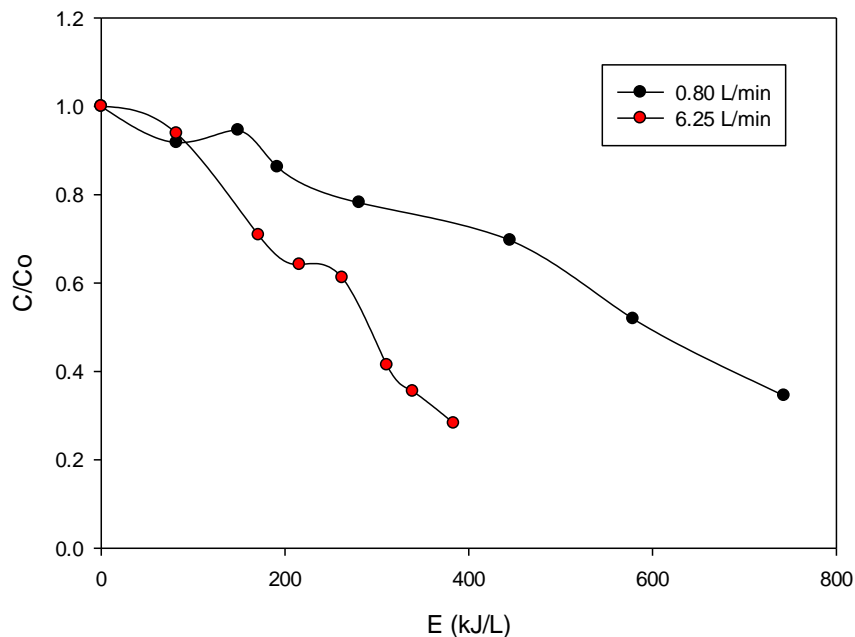


Figura 4. Efecto del flujo sobre la foto-degradación de CIP. Condiciones experimentales: [Contaminante]: 5 ppm, Flujo: 6.25 L/min para CIP y 0.8 L/min para DFC, Volumen total: 4 L y pH inicial: 6.48.

5.1.3 Degradación individual de los contaminantes Ciprofloxacino y Diclofenaco por luz solar (fotólisis)

Como se mencionó anteriormente la luz solar por sí misma puede inducir la degradación de sustancias orgánicas. Cuando fotones con suficiente energía para afectar los enlaces químicos, interactúan con moléculas, es posible observar transformaciones de las sustancias [40]. Entonces, una vez analizado el efecto de los parámetros operacionales básicos del sistema de reacción, se estudió la acción de la luz solar (en ausencia de hierro y peróxido) sobre los contaminantes modelo individualmente; cuyos resultados se presentan en la Figura 5.

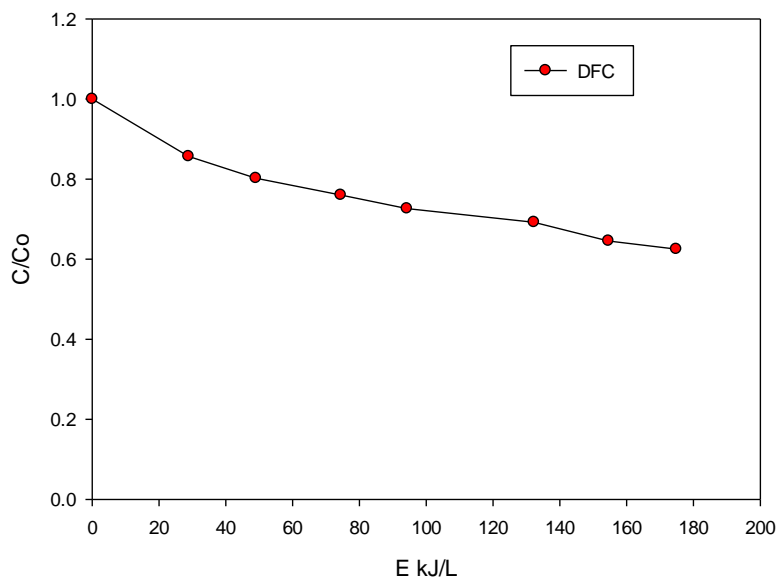
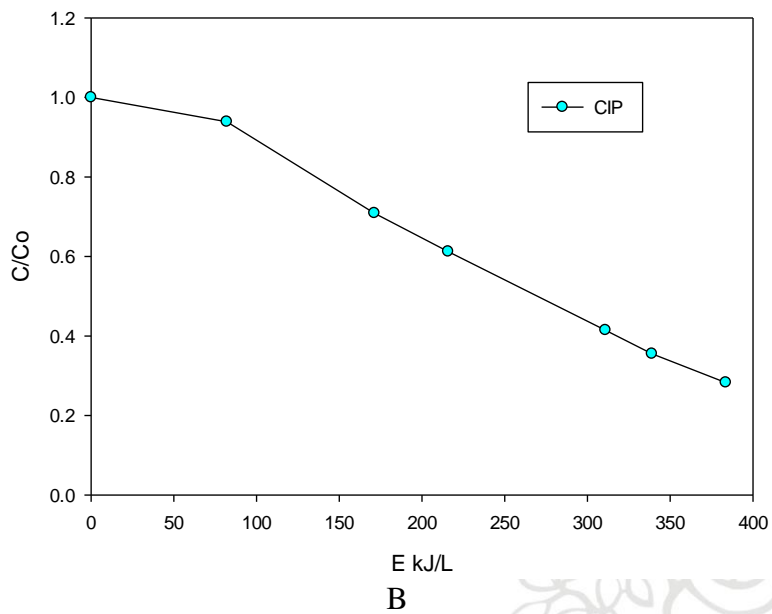


Figura 5. Fitolisis individual de CIP (A) y DFC (B). Condiciones experimentales: [contaminantes]: 5 ppm cada uno, flujo: 6.25 L/min para CIP y DFC; Volumen total: 4 L y pH inicial: 6.51.

La Figura 5 muestra que, la fotólisis por si sola puede degradar en un 75% la molécula de CIP con una energía acumulada de 380 kJ/L, mientras que para la molécula de DFC se alcanza a degradar hasta un 40% con una energía acumulada de 178 kJ/L.

Para este caso la fotólisis viene la interacción de fotones de luz solar con la molécula objetivo. De manera general, se requieren dos condiciones para que se dé la fotólisis, la primera es que el espectro de absorción de la molécula objetivo coincida con el espectro de emisión de la luz incidente, y la segunda condición es que los fotones absorbidos efectivamente induzcan una

transformación (lo cual es denotado por el rendimiento cuántico (Φ), Ec. 10.) [41].

$$\Phi = \frac{\text{Número moléculas transformadas}}{\text{Número fotones absorbidos}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Como se observa en la Figura 6, el rango de longitudes de onda del espectro de emisión solar que llega a la superficie terrestre esta entre 280-3000 nm. Al mismo tiempo desde los espectros de absorción de ciprofloxacina y diclofenaco (Figura 7) se puede observar que tales moléculas presentan absorción de la luz solar y ésta les puede inducir transformaciones; lo que explica la reducción de la concentración de las sustancias farmacéuticas en el agua irradiada (Figura 5). Por otra parte, dado que ciprofloxacina y diclofenaco están en concentraciones molares cercanas (15.09 y 16.88 μM , respectivamente) la diferencia en las fotólisis podría asociarse principalmente a Φ distintos para cada sustancia [42-43]. De manera interesante, los resultados de esta sección muestran que en el foto-reactor solo usando luz solar se puede obtener la degradación de contaminantes.

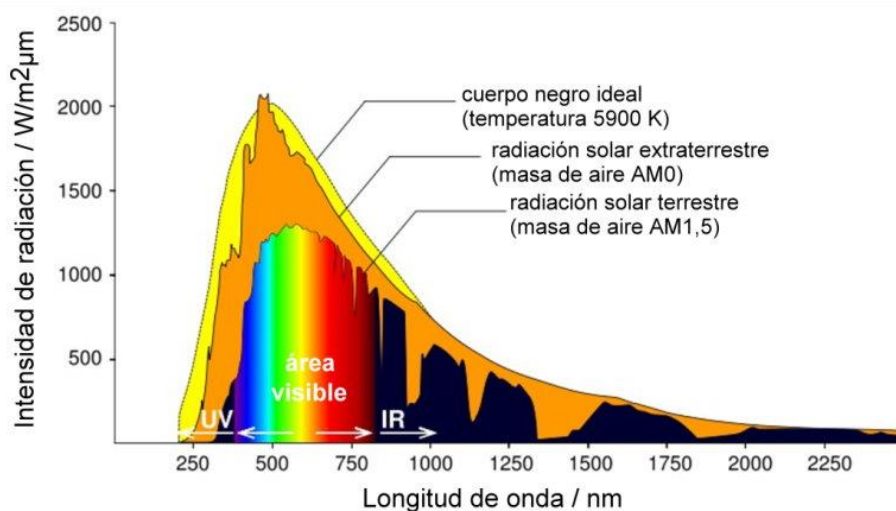
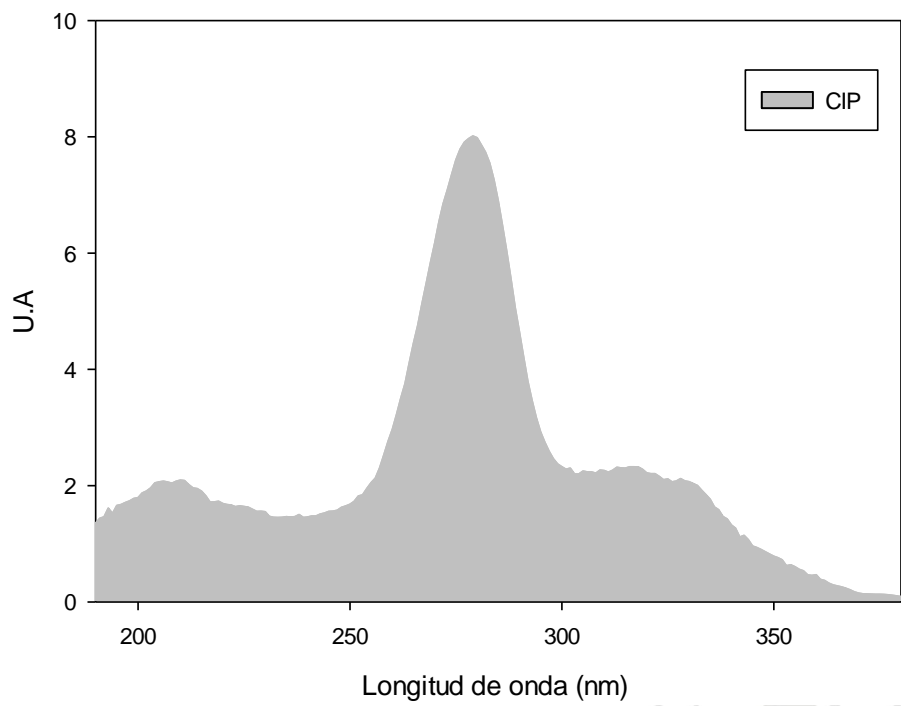


Figura 6. Espectro de emisión solar. Tomado de

A



B

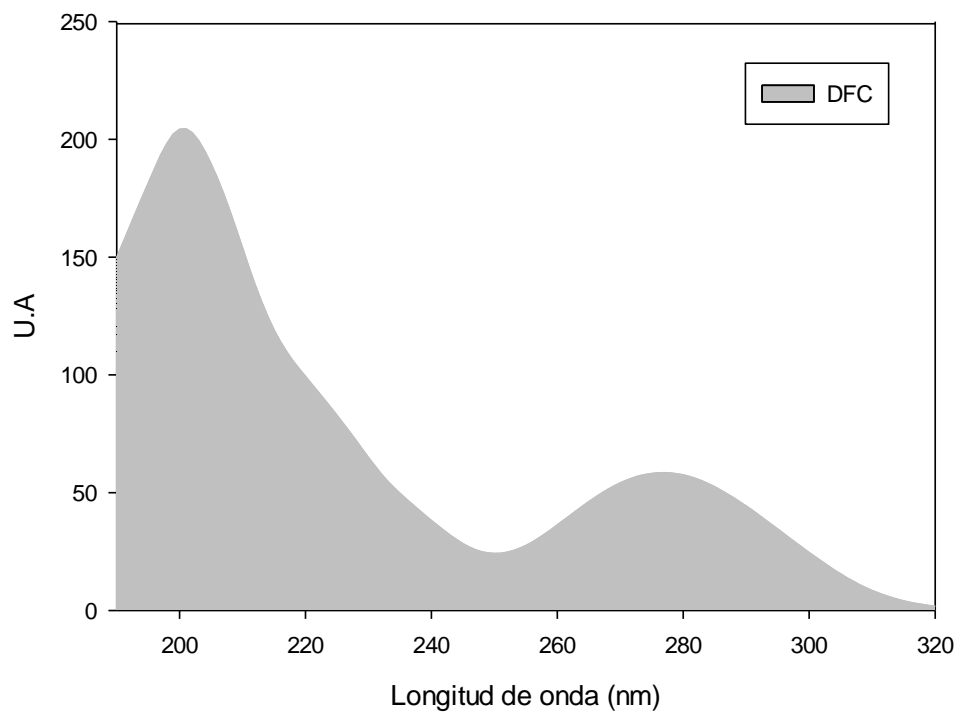


Figura 7. Espectros UV-Vis de absorción de CIP (A) y DFC (B).

5.1.4 Degradación simultanea de CIP y DFC por luz solar

Con el propósito de ver la habilidad del sistema de reacción para fotolisar en simultáneo ambos contaminantes modelo, se realizó una prueba de tratamiento de agua destilada conteniendo CIP y DFC (Figura 8), obteniendo los siguientes resultados:

- Bajo tales condiciones el sistema degrada cerca del 60% de DFC y 40 % de CIP después de 150 min (con una energía acumulada de ~550 kJ/L).
- En comparación con la degradación individual (Figura 7), para la mezcla de los dos contaminantes, fijando una E de 200 kJ/L, se tiene por un lado que la degradación de DFC en el tratamiento simultaneo es similar al individual; mientras que la eliminación de CIP en la mezcla fue menor en el ensayo de CIP sola. Este fenómeno se podría asociar a un efecto pantalla que ejercería el DFC sobre la CIP.

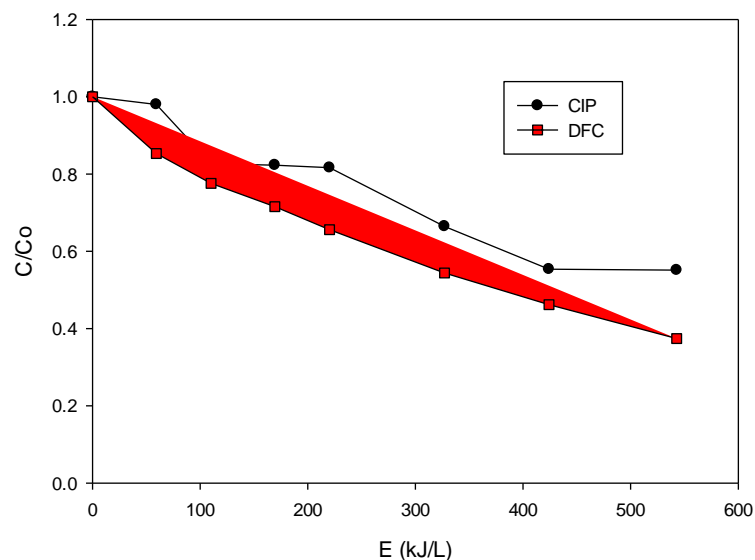


Figura 8. Degradación simultanea de CIP y DFC por fotólisis. Condiciones experimentales: [Contaminantes]: 5 ppm cada uno, Flujo: 6.25 L/min para CIP y DFC; Volumen total: 4 L y pH inicial: 6.5.

5.2 Degradación de contaminantes modelos con Foto-Fenton

En las secciones previas se demostró la habilidad degradativa de la luz solar sola, pero aún a altos valores de energía acumulada (ej. 500 kJ/L) se alcanzan remociones máximas del 60% de los contaminantes (Figura 8). Por lo que la aplicación del sistema foto-Fenton se hace pertinente para llevar a cabo una degradación más eficiente de los contaminantes [40]. Así pues, los CIP y DFC fueron simultáneamente tratados en el reactor CPC por el sistema foto-Fenton usando Fe (II) a 0.5 ppm y H₂O₂ a 50 ppm, más luz solar.

La Figura 9A compara la degradación de CIP por fotólisis y foto-Fenton. Allí se puede observar como a una misma cantidad de energía acumulada (ej. 80 kJ/L), por el sistema foto-Fenton para molécula de CIP su concentración es reducida al 50%, mientras que por fotólisis se degrada menos del 5%.

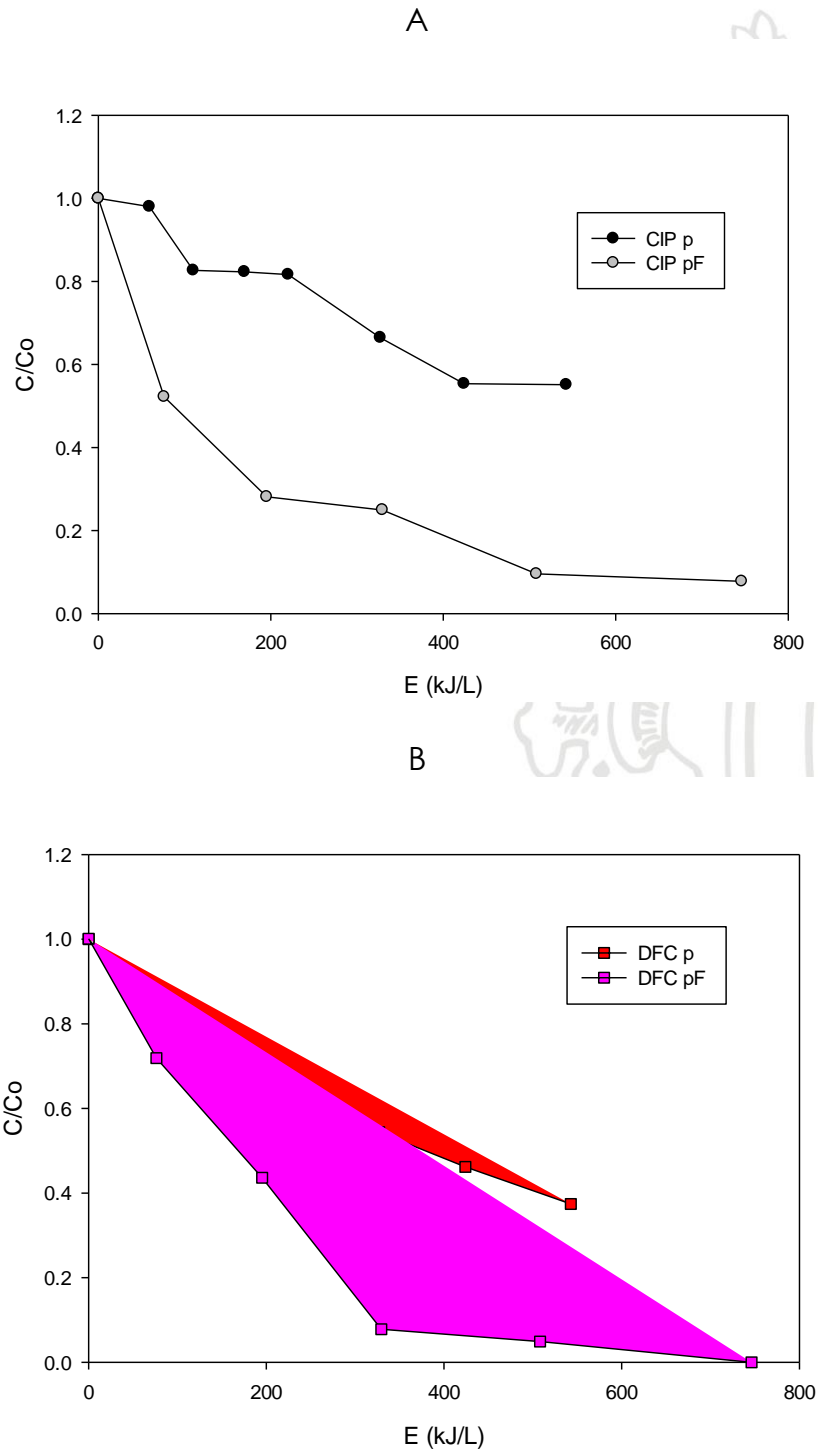


Figura 9. Comparación de fotólisis (p) y foto-Fenton (pF) para la degradación de los contaminantes modelo. Condiciones experimentales: [Contaminantes]: 5 ppm cada uno, Flujo: 6.25 L/min; Volumen total: 4 L, [Fe (II)]: 0.5 ppm, [H₂O₂]: 50 ppm y pH inicial: 6.47.

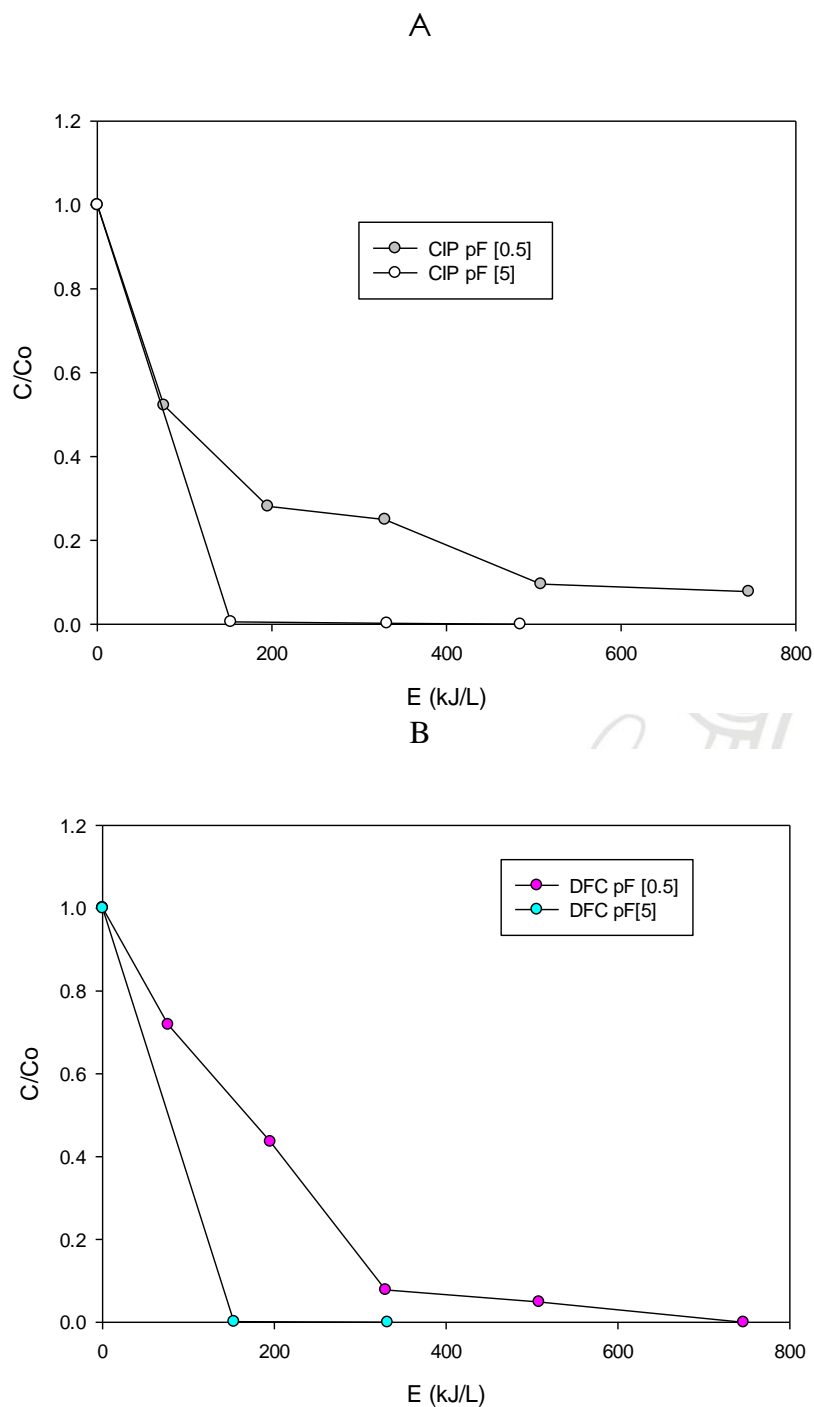


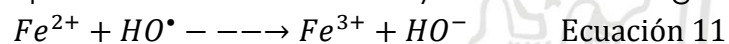
Figura 10. Efecto de la concentración del hierro sobre el proceso foto-Fenton. Condiciones experimentales: [Contaminantes]: 5 ppm de cada uno, Flujo: 6.25 L/min, Volumen total: 4 L, [H₂O₂]: 50 ppm, [Fe (II)]: 0.5 o 5 ppm y pH inicial: 6.52.

De forma análoga la eliminación de DFC (Figura 9B) es acelerada por el proceso foto-Fenton. La diferencia entre la fotólisis y el foto-Fenton se debe a que en el último caso además de la acción de la luz solar se da la formación (Ec. 4) y ataque del HO• (Ec. 5), el cual no es selectivo y tiene alto poder degradativo hacia los contaminantes orgánicos.

También, se determinó el efecto de la concentración de hierro en la reacción Foto-Fenton; para esto, se aumentó la concentración de Fe (II) 10 veces (es decir a 5 ppm) y se realizó el experimento de degradación, cuyos resultados se muestran en la Figura 10.

Se puede observar como en el caso de la CIP (Figura 10A) a 0.5 ppm de hierro y alrededor de los 200 kJ/L de energía acumulada, el proceso logra disminuir el 70% del contaminante mientras que el experimento con la concentración mayor de hierro elimina el 100% de ciprofloxacina a los 175 kJ/L. En la Figura 10B, también se encontró el fenómeno acelerador por el incremento en la cantidad de hierro; el DFC a la misma cantidad de energía acumulada (320 kJ/L), se degrada en un 90% con Fe (II) a 0.5 ppm, mientras que con 5 ppm ya se ha degradado el 100% de diclofenaco.

Es conocido que la velocidad de degradación incrementa con el aumento de la concentración de Fe^{2+} , ya que se generan mayor cantidad de radical hidroxilo (Ec. 5) [40]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que un aumento desmesurado de la concentración de Fe^{2+} puede generar resultados adversos en el proceso; ya que, por un lado, los radicales al no ser selectivos pueden reaccionar con los mismos iones ferrosos dando lugar a una competencia entre los contaminantes y el mismo hierro (Ec. 11); por otro lado, contribuye a aumentar el contenido de las sales totales y del hierro en el efluente (lo cual también tiene implicaciones ambientales y restricciones legislativas) [40].



De otro lado, para un proceso de tratamiento de aguas además de la degradación se deben analizar otros indicadores del impacto ambiental. En nuestro caso, se estableció el cambio en la actividad antimicrobiana residual de las aguas procesadas dado a que uno de los contaminantes modelo era un antibiótico (CIP).

La Figura 11 presenta la evolución de la potencia antibiótica (también llamada actividad antimicrobiana (AA)). Allí se evidencia que el proceso indujo una completa eliminación de la AA; situación beneficiosa puesto que es lo que se busca principalmente cuando se degradan contaminantes de naturaleza antibiótica, ya que así se reduce el riesgo de desarrollo y proliferación de microorganismos resistentes [32].

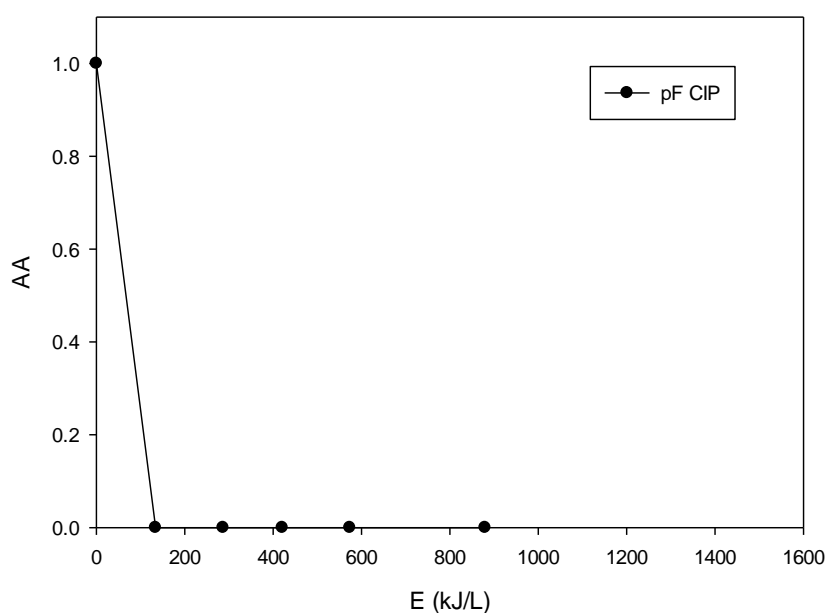


Figura 11. Evolución de la actividad antimicrobiana (AA) durante el tratamiento con Foto-Fenton. Se usó *E. coli* como microorganismo indicador

5.3 Degradación en agua hospitalaria simulada (HWWs)

Debido a que las aguas hospitalarias son de lejos mucho más complejas que el agua destilada, se consideró un agua residual hospitalaria simulada (HWWs, la cual contenía compuestos orgánicos e inorgánicos, ver tabla 7) como una aproximación inicial a una matriz real. Al evaluar el efecto del proceso Foto-Fenton en la degradación de los contaminantes modelo en esta matriz (Figura 12) se obtuvo que el proceso foto-Fenton logra degradar la ciprofloxacina y el diclofenaco en un 90 y 70% respectivamente a 150 kJ/L de energía acumulada. Como se había mencionado anteriormente, en el proceso foto-Fenton el radical hidroxilo no es selectivo, por lo tanto, puede atacar a todas las sustancias presentes en HWWs dando lugar a la degradación de CIP y DFC.

Tabla 7. Composición del agua residual hospitalaria simulada (HWWs)

Compuesto	Formula química	Composición*
Cloruro de calcio dihidratado	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.400 g
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	0.804 g

Fosfato monopotásico	KH_2PO_4	0.400 g
Cloruro de potasio	KCl	0.800 g
Cloruro de amonio	NH_4Cl	0.400 g
Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	10.08 g
Cloruro de sodio	NaCl	23.40 g

*Cantidades necesarias para preparar 8 litros de HWWs.

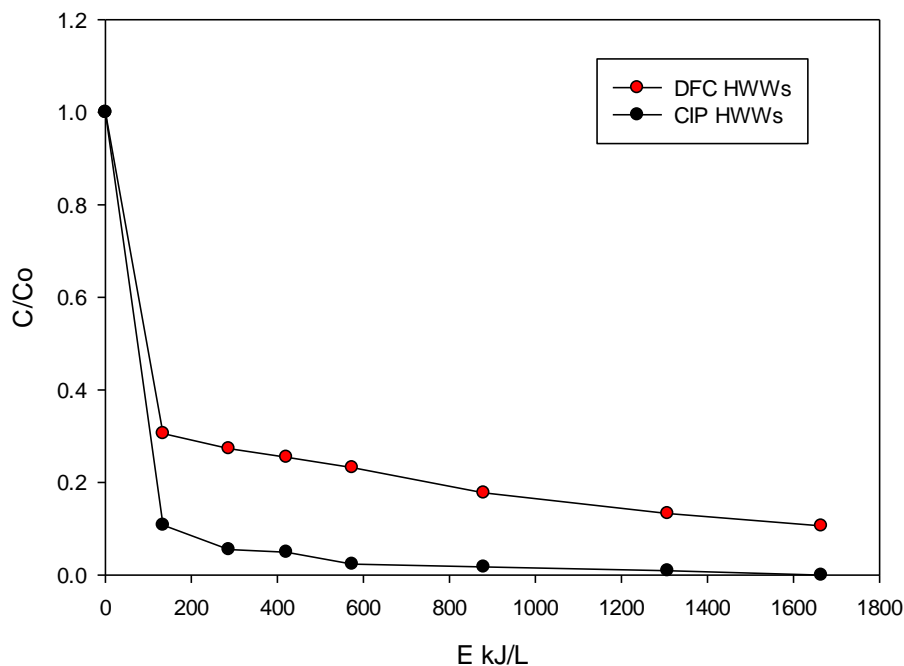
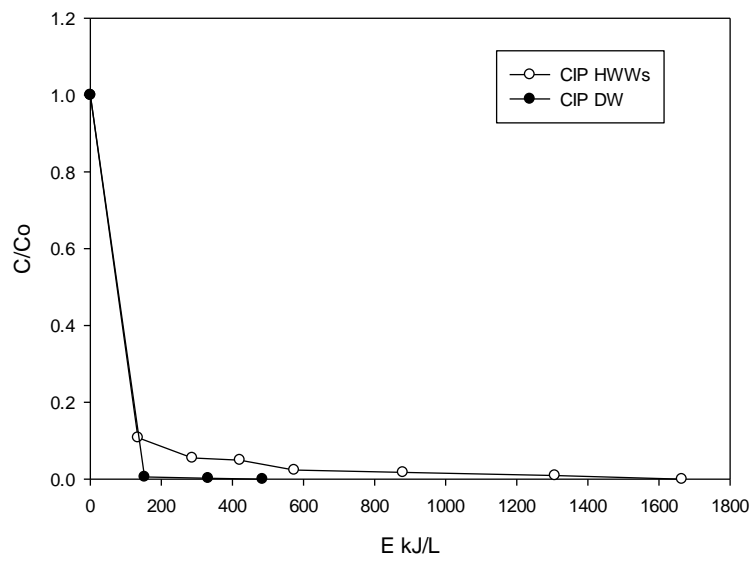


Figura 12. Degradación de CIP y DFC en HWWs. Condiciones experimentales: [Contaminantes]: 5 ppm de cada uno, Flujo: 6.25 L/min, Volumen total: 4 L, [Fe (II)]: 5 ppm, [H₂O₂]: 50 ppm y pH inicial: 6.56.

La comparación de los resultados en la matriz simulada y agua destilada (DW) por el proceso foto-Fenton en el reactor CPC, (Figura 13) indica que los componentes del HWWs afectan la degradación de los contaminantes. Se puede observar que en agua destilada (DW) a energías < 200 kJ/L se degrada el 100% de CIP y DFC, mientras en la matriz de HWWs se remueve un 90 % para ciprofloxacina y un 70% para diclofenaco. Esto probablemente es debido a que los componentes del agua residual hospitalaria simulada compiten por los radicales hidroxilos. Sin embargo, cabe remarcar que, pese a la competición, la eliminación de los fármacos en HWWs es alta (>70%). Aquí también se determinó la AA para el HWWs tratada, y se encontró que incluso para esta agua compleja el proceso fue capaz de eliminar completamente la potencia antibiótica.



B

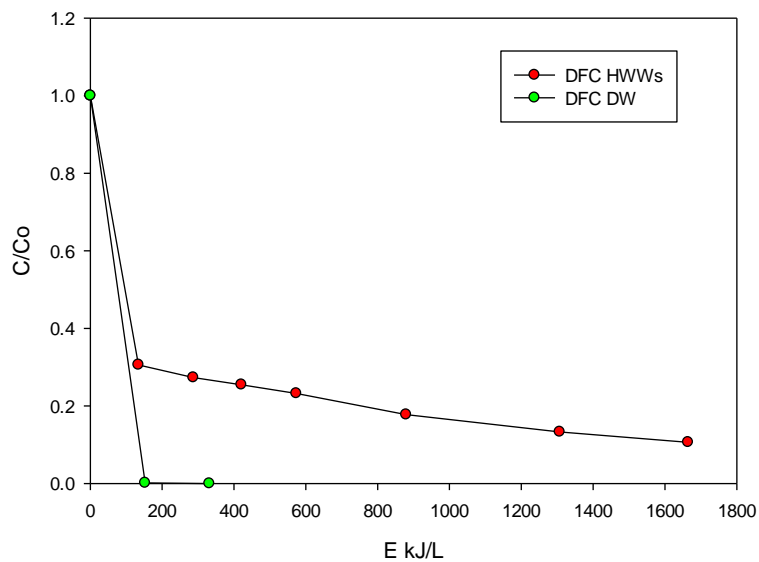


Figura 13. Efecto de la matriz en la degradación de contaminantes CIP y DFC. Condiciones experimentales: [Contaminantes]: 5 ppm de cada uno, Flujo: 6.25 L/min, Volumen total: 4 L, [Fe (II)]: 5 ppm, [H₂O₂]: 50 ppm y pH inicial: 6.42.

5.4 Tratamiento de aguas reales

Finalmente, el reactor CPC (foto-reactor) y el proceso foto-Fenton fueron aplicados a un agua residual real del Hospital San Juan de Tumaco (Nariño-Colombia). La caracterización global de dicha agua esta plasmada en la Tabla 8.

Para la evaluación de la acción degradativa del sistema se dopó el agua residual con las sustancias modelo ciprofloxacina y diclofenaco para aumentar su concentración y de esta manera poder seguirlas mediante métodos analíticos disponibles (HPLC-DAD). Los resultados de la experimentación están condensados en la Figura 15.

Tabla 8. Parámetros globales del agua residual hospitalaria real

Parámetro	Valor
pH	6.477
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	564
Sólidos totales disueltos (mg/L)	31.37
DQO (mg/L)	182.7
Absorbancia a 365 nm	0.272

De manera interesante, de los 10 ppm del dopaje inicial con los fármacos modelo, el sistema logró degradar ~ 2.6 ppm (cerca del 26 %) en el agua residual hospitalaria real, a una energía acumulada de 508 kJ/L (correspondiente a 180 minutos de tratamiento). En este punto, se debe indicar que según la literatura en las aguas residuales hospitalarias hay concentraciones de ciprofloxacina y diclofenac a nivel de $\mu\text{g}/\text{L}$ [32], las cuales están tres órdenes de magnitud por debajo del dopaje; lo cual permite inferir que perfectamente el sistema probado es capaz de eliminar las sustancias problema a las concentraciones reales del agua hospitalaria.

Por otra parte, la composición del agua real (Tabla 8) muestra la presencia de iones (ver conductividad) y otra materia orgánica además de los componentes farmacéuticos (Véase sólidos totales y DQO), además de una moderada absorción de luz (ver absorbancia a 365 nm); factores que influyen en el desempeño del proceso de eliminación de los contaminantes. Así, la interacción del radical hidroxilo con la carga orgánica de la matriz y aniones (ej. cloruro o sulfato) más la filtración de la luz por los sólidos y otras componentes del agua afectan [32]; haciendo que la eliminación de las sustancias modelo sea menor que un agua destilada o simulada (Figura 13).

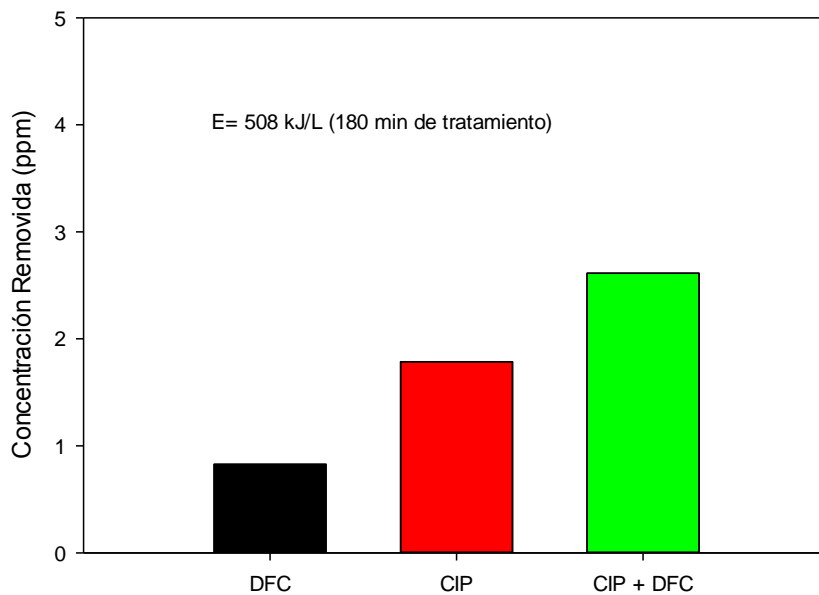


Figura 14. Concentración removida de contaminantes CIP y DFC. Condiciones experimentales: [Contaminantes adicionado]: 5 ppm de cada uno, Flujo: 6.25 L/min, Volumen total: 4 L, [Fe (II)]: 5 ppm, [H₂O₂]: 50 ppm y pH inicial: 6.48.

Para terminar la presente investigación, se calcularon los costos de operación del sistema para tratar 1 L de agua residual hospitalaria durante una hora, teniendo en cuenta reactivos consumidos y costo de energía eléctrica de funcionamiento de la bomba. La Tabla 9 resume dichos costos.

Tabla 9. Costos operativos del sistema

Componente del sistema	Costo (COP/L*h)
Bomba centrífuga	16.41*
Reactivo sulfato de hierro heptahidratado	7.10**
Reactivo peróxido de hidrogeno	36.35**

*Calculado tarifa EPM, **Calculado con precios del proveedor Elemento Químicos Ltda.

De acuerdo con la Tabla 9, tratar 1 L de agua residual hospitalaria durante una hora en nuestro reactor cuesta 59.86 COP.

6. Conclusiones

A partir del desarrollo del presente trabajo se puede concluir que:

- Fue posible ensamblar un reactor tipo CPC con materiales de bajo costo, fácil acceso y bajo impacto ambiental aplicable al tratamiento de aguas residuales hospitalarias.

- El incremento en el caudal y la intensidad de radiación tiene un efecto positivo sobre la degradación de sustancias contaminantes modelo.
- En el reactor CPC ensamblado, la luz solar *per se* puede ejercer un efecto degradativo, el cual es acelerado por la adición de hierro (II) y peróxido de hidrógeno (proceso foto-Fenton).
- Altos porcentajes de degradación de los contaminantes modelo, en una matriz simulada (HWWs) se obtienen por el tratamiento con el proceso Foto-Fenton (con [Fe (II)] a 5ppm y [H₂O₂] a 50 ppm) en el foto-reactor.
- La aplicación del sistema de reacción tipo CPC y el proceso foto-Fenton (con [Fe (II)] a 5ppm y [H₂O₂] a 50 ppm) a una matriz de agua residual hospitalaria real, eliminó una gran carga de los contaminantes farmacéuticos (~2.6 ppm), evidenciando la potencialidad de dicho sistema para su escalado e implementación en campo.

7. Referencias Bibliográficas

- [1] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus, Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 243–250. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.004.
- [2] M.O. Barbosa, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495, *Water Res.* 94 (2016) 257–279. doi:10.1016/j.watres.2016.02.047.
- [3] C. Bouki, D. Venieri, E. Diamadopoulos, Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: a review., *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 91 (2013) 1–9. doi:10.1016/j.ecoenv.2013.01.016.
- [4] C. a. Somensi, A.L.F. Souza, E.L. Simionatto, P. Gaspareto, M. Millet, C.M. Radetski, Genetic material present in hospital wastewaters: Evaluation of the efficiency of DNA denaturation by ozonolysis and ozonolysis/sonolysis treatments, *J. Environ. Manage.* 162 (2015) 74–80. doi:10.1016/j.jenvman.2015.07.039.
- [5] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part II, *Chemosphere.* 75 (2009) 435–441. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.12.006.
- [6] B.M. Marshall, S.B. Levy, Food animals and antimicrobials: Impacts on human health. *Clin Microbiol Rev.* 2011 Oct;24(4):718-33. doi: 10.1128/CMR.00002-11.
- [7] M. Deborde, U. von Gunten, Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review, *Water Res.* 42 (2008) 13–51. doi:10.1016/j.watres.2007.07.025.
- [8] I. Oller, S. Malato, J. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review., *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141–66. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

- [9] A. Aljuboury, P. Palaniandy, H. Bin, A. Aziz, Research Article A Review on the Fenton Process for Wastewater Treatment, 2 (2014).
- [10] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, Desalination. 277 (2011) 1–14. doi:10.1016/j.desal.2011.04.049.
- [11] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 557–572. doi:10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [12] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review., J. Environ. Manage. 92 (2011) 2304–47. doi:10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
- [13] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, Environ. Int. 40 (2012) 212–229. doi:10.1016/j.envint.2011.07.012.
- [14] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, M. Gamal El-Din, Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, Ozone Sci. Eng. 28 (2006) 353–414.
- [15] WHO, Antimicrobial resistance. Global report on surveillance, Bull. World Health Organ. 61 (2014) 383–94. doi:10.1007/s13312-014-0374-3.
- [16] R. Laxminarayan, A. Duse, C. Wattal, A.K.M. Zaidi, H.F.L. Wertheim, N. Sumpradit, et al., Antibiotic resistance—the need for global solutions, Lancet Infect. Dis. 13 (2013). doi:10.1016/S1473-3099(13)70318-9.
- [17] Lubomira Kovalova, Hansruedi Siegrist, Urs von Gunten, Jakob Eugster, Martina Hagenbuch, Anita Wittmer, Ruedi Moser, y Christa S. McArdell, Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 7899–7908. doi:10.1021/es400708w.
- [18] A.J. Watkinson, E.J. Murby, S.D. Costanzo, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling, Water Res. 41 (2007) 4164–4176.
- [19] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water., Sci. Total Environ. 407 (2009) 2711–23.
- [20] E. Marti, E. Variatza, J.L. Balcazar, The role of aquatic ecosystems as reservoirs of antibiotic resistance, Trends Microbiol. 22 (2017) 36–41. doi:10.1016/j.tim.2013.11.001.
- [21] S. Rodríguez-Mozaz, S. Chamorro, E. Marti, B. Huerta, M. Gros, A. Sánchez-Melsió, et al., Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river, Water Res. 69 (2015) 234–242. doi:10.1016/j.watres.2014.11.021.

- [22] S.K. Khetan, T.J. Collins, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry., *Chem. Rev.* 107 (2007) 2319–2364. doi:10.1021/cr020441w.
- [23] I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArdell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, et al., Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, *Water Res.* 47 (2013) 957–995. doi:10.1016/j.watres.2012.11.027.
- [24] Y. Kurokawa, a. Maekawa, M. Takahashi, Y. Hayashi, Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate - A new renal carcinogen, *Environ. Health Perspect.* 87 (1990) 309–335. doi:10.1289/ehp.9087309.
- [25] U. Von Gunten, Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.* 37 (2003) 1469–1487. doi:10.1016/S0043-1354(02)00458-X.
- [26] A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, A. Aguera, C. Sirtori, A.R. Fernández-Alba, Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment, *Chemosphere.* 77 (2009) 1292–1298. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.09.065.
- [27] D. Rubio, E. Nebot, J.F. Casanueva, C. Pulgarin, Comparative effect of simulated solar light , UV , UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺,³⁺) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater, *Water Res.* 47 (2013) 6367–6379. doi:10.1016/j.watres.2013.08.006.
- [28] N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation., *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 990–1003.
- [29] A. Rubio-Clemente, R.A. Torres-Palma, G.A. Peñuela, Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review., *Sci. Total Environ.* 478 (2014) 201–225.
- [30] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84. doi:10.1080/10643380500326564.
- [31] A.M. Botero-Coy, D. Martínez-Pachón, C. Boix, R.J. Rincón, N. Castillo, L.P. Arias-Marín, L. Manrique-Losada, R. Torres-Palma, A. Moncayo-Lasso, F. Hernández, An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment* 642 (2018) 842–853.
- [32] Efraím A. Serna-Galvis, Javier Silva-Agredo, Ana María Botero-Coy, Alejandro Moncayo-Lasso, Félix Hernández, Ricardo A. Torres-Palma, Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process. *Science of the Total Environment*.
- [33] Updated surface water Watch List adopted by the Commission. European Commission. Europa. Eu Science Hub. (2018). Disponible:

[<https://ec.europa.eu/jrc/en/science-update/updated-surface-water-watch-list-adopted-commission>].

[34] Sirés, I., Brillas, E., Oturan, MA et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ Sci Pollut Res* (2014) 21: 8336. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>.

[35] Y.Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu, Z. Cinar, Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 113–124. doi:10.1016/j.cej.2012.01.011.

[36] Ron Darby. *Chemical Engineering Fluid Mechanics*. Segunda edición. New York: Marcel Dekker Inc, 2001. 134-.ISBN: 0-8247-152.0444-4

[37] Danilo Spasiano, Raffaele Marotta, Sixto Malato, Pilar Fernandez-Ibañez, Ilaria Di Somma, Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. *A comprehensive approach, Applied Catalysis B: Environmental* 170-171 (2015) 90–123.

[38] Hernández-Alonso, M. D., Portela, R., & Coronado, J. M. (2013). Turning Sunlight into Fuels : Photocatalysis for Energy, 67–84.

[39] German Bernal García. *Geometría solar y trayectorias del sol en Colombia*. 1 edición. Bogotá (Colombia): Instituto Colombiano de Hidrología, Meteorología y Adecuación de Tierras. 1989.

[40] Litter, M. *Tecnologías avanzada de oxidación: Tecnologías solares*. Posibilidades para la provisión de agua segura usando nuevas tecnologías, 73-90.

[41] Erick R. Bandala, Silvia Gelover, Maria Teresa Leal, Camilo Arancibia-Bulnes, Antonio Jimenez, Claudio A. Estrada. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis Today* 76 (2002) 189–199.

[42] Zhichao Zhang, Xiande Xie, Zhiqiang Yu, Hefa Cheng. Influence of chemical speciation on photochemical transformation of three fluoroquinolones (FQs) in water: Kinetics, mechanism, and toxicity of photolysis products. *Water Research* 148 (2019) 19e29.

[43] Olya S. Keen, E. Michael Thurman, Imma Ferrer, Aaron D. Dotson, Karl G. Linden. Dimer formation during UV photolysis of diclofenac. *Chemosphere* 93 (2013) 1948–1956.

8. Anexos

8.1 Plano del reactor tipo CPC

