

**EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON SOLAR
PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CON PRESENCIA
DE ANTIBIÓTICOS DE ALTO CONSUMO**

LUZ ANA CAROLINA CACERES PEÑA

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

EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTO FENTON SOLAR PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CON PRESENCIA DE ANTIBIÓTICOS DE ALTO CONSUMO

Trabajo de grado para optar el título de ingeniera química

**Asesor:
RICARDO A. TORRES PALMA, Ph.D.**

**Co-asesor:
EFRAIM A. SERNA GALVIS, M.Sc.**



**MEDELLÍN
2019**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los integrantes del grupo Remediación y Biocatálisis Ambiental GIRAB de la Universidad de Antioquia, por la colaboración durante el proyecto de grado, en especial a los profesores Efraím Serna Galvis y Ricardo Torres Palma por su asesoramiento, apoyo y consejos.



CONTENIDO

Resumen

1	Introducción	9
2	Objetivos	10
2.1	Objetivo general	10
2.2	Objetivos específicos	10
3	Marco teórico	11
3.1	Proceso foto-Fenton	11
3.2	Proceso foto-Fenton + agente complejante	11
3.3	Antibióticos en aguas residuales	11
3.3.1	Clase Fluoroquinolonas	12
3.3.2	Clase Isoxazolil-Penicilinas	13
3.3.3	Clase Cefalosporinas	15
4	Metodología	16
4.1	Reactivos	16
4.2	Condiciones operacionales y seguimiento a los contaminantes	17
4.3	Procedimientos	18
5	Resultados y análisis	20
5.1	Efectos degradativos del Fe (II), H ₂ O ₂ , luz y foto-Fenton sobre los antibióticos	20
5.2	Efecto del agente complejante	24
5.3	Evaluación del sistema foto-Fenton solar con presencia de ácido cítrico como agente complejante en una matriz de agua residual hospitalaria	25
5.4	Evaluación de la actividad antimicrobiana	26
5.5	Reactores potenciales para la aplicación del sistema foto-Fenton a aguas cargadas con antibióticos	27
6	Conclusiones	31
7	Recomendaciones	32
8	Referencias bibliográficas	32

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos y medicamentos utilizados en el proceso foto Fenton ____16

Tabla 2 Reactivos utilizados en la formulación de agua residual hospitalaria simulada _____17

Tabla 3. Condiciones cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) 17

Tabla 4. Comparación de los reactores considerados. _____31



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupo principal de las Fluoroquinolonas	12
Figura 2. Ciprofloxacina	12
Figura 3. Norfloxacina	13
Figura 4. Levofloxacina	13
Figura 5. Grupo principal de las Isoxazolil-Penicilinas	14
Figura 6. Oxacilina	14
Figura 7. Cloxacilina	14
Figura 8. Grupo principal de las cefalosporinas	15
Figura 9. Cefalexina	15
Figura 10. Cefadroxilo	16
Figura 11. Reactor solar Suntest CPS+	18
Figura 12. Evaluación del desempeño del proceso foto-Fenton solar y sus componentes individuales (fotólisis, H_2O_2 y $Fe(II)$) en el porcentaje de remoción a los 5 minutos de tratamiento. Condiciones experimentales: Fe^{2+} (pH 6.5, 1ppm $FeSO_4$), H_2O_2 (pH 6.5, 10ppm), fotólisis (pH 6.5, 500 W/m^2 y $\lambda > 300nm$) y foto-Fenton (pH 6.5, H_2O_2 10ppm, $FeSO_4$ 1ppm, 500 W/m^2 y $\lambda > 300nm$)	21
Figura 13. Espectro UV de la CIP	22
Figura 14. Espectro UV de la NOR	22
Figura 15. Espectro UV de la LEV	22
Figura 16. Espectro UV de la CLX	23
Figura 17. Espectro UV de la OXA	23
Figura 18. Espectro UV de la CPX	23
Figura 19. Espectro UV de la CDX	24
Figura 20. Evaluación de la eficiencia de los procesos foto-Fenton solar y foto-Fenton solar con ácido cítrico para la remoción de 7 antibióticos. Condiciones experimentales: foto-Fenton solar (pH 6.5, H_2O_2 10ppm, $FeSO_4$ 1ppm, 500 W/m^2 y $\lambda > 300nm$) y foto-Fenton solar + Ac. Cítrico (pH 6.5, H_2O_2 10ppm, $FeSO_4$ 1ppm, $C_6H_8O_7$ 40 μ M, 500 W/m^2 y $\lambda > 300nm$)	25
Figura 21. Desempeño del proceso foto-Fenton solar en la degradación de la LEV, para una matriz simulada de HWW con ácido cítrico a baja y alta concentración	26
Figura 22. Evaluación de la actividad antimicrobiana de la LEV, durante de tratamiento con foto Fenton solar y ácido cítrico (4 mM).	27
Figura 23. Representación de un sequencing batch reactor. Tomado de: http://www.fluidyne.com/wastewater-treatment/SBR.aspx	28
Figura 24. Representación de la concentración de los rayos solares en un CPC	29
Figura 25. Representación de un compound parabolic collector.	29
Figura 26. Representación de un raceway pond reactor. Tomado de: https://www.solarsurge.in/energy-daily/global-algae-innovations/ .	30

Resumen

En la actualidad los antibióticos no son eficientemente removidos por los procesos convencionales de las plantas de tratamiento municipales y son considerados como contaminantes de preocupación emergente, requiriendo la implementación de procesos alternativos para su eliminación del agua. En el presente trabajo se evaluó la aplicación del proceso foto-Fenton para la degradación de siete antibióticos de alto consumo. Los antibióticos que se consideraron fueron la norfloxacin (NOR), ciprofloxacina (CIP) y levofloxacina (LEV) de la clase de fluoroquinolonas, oxacilina (OXA) y cloxacilina (CLX) de la clase isoxazolil-penicilinas, y cefalexina (CPX) y cefadroxilo (CDX) de la clase cefalosporinas. El proceso fue aplicado bajo las siguientes condiciones: concentración de antibióticos $40 \mu\text{M}$, pH 6.5, relación $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:10 (ppm: ppm) e intensidad de radiación $500\text{W}/\text{m}^2$ (usando un simulador solar (Suntest CPS+, ATLAS)). Los antibióticos fueron tratados individualmente y su evolución durante el proceso se siguió mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC). Inicialmente se realizó un análisis comparativo de la eficiencia de remoción para el proceso foto-Fenton respecto a sus componentes individuales (luz solar, peróxido de hidrógeno e iones ferrosos), encontrándose que a los 5 minutos de tratamiento, los iones $\text{Fe}(\text{II})$ y el H_2O_2 no ejercen degradación significativa sobre los antibióticos, mientras que la luz indujo fotólisis en el grupo de las fluoroquinolonas con porcentajes de remoción del 18.39%, 13.71% y 8.97% para CIP, NOR Y LEV respectivamente. Entretanto, el proceso foto-Fenton alcanzó degradaciones de los contaminantes entre 30-49% en los mismos 5 min de tratamiento. Con el fin de mejorar la eficiencia degradativa del proceso, se llevó a cabo una nueva serie de experimentos en presencia de ácido cítrico (el cual puede generar complejos foto-activos de hierro). Gracias a esta modificación, se incrementó el porcentaje de degradación de los antibióticos, que osciló entre 60% - 80% para 5 min de tratamiento. Adicionalmente, usando LEV como contaminante modelo y un agua residual hospitalaria sintética (HWW), se evaluó la acción del proceso foto-Fenton y el efecto del aumento de la concentración del ácido cítrico de $40 \mu\text{M}$ a 4 mM. Los resultados mostraron un incremento en el porcentaje de remoción al aumentar la concentración del ácido, alcanzando una degradación de LEV del 85.93%, a una concentración de 4 mM de ácido cítrico en 30 min de reacción. Con el propósito de analizar la extensión del tratamiento, se determinó la evolución de la actividad antimicrobiana (AA) para el HWW tratada y se encontró que, pasados los 90 min de la aplicación del proceso la AA es completamente eliminada. Finalmente, el desarrollo de este trabajo permitió concluir que el proceso foto-Fenton es capaz de degradar antibióticos de diferentes clases en tiempos cortos de tratamiento, que la adición de ácido cítrico mejora significativamente la degradación de los contaminantes, y que el sistema ensayado en matrices complejas como HWW logra eliminar tanto el antibiótico como y su actividad antimicrobiana, evidenciando la alta potencialidad de la aplicación del proceso foto-Fenton para limitar la llegada de contaminantes de preocupación emergente, como los antibióticos, al medio ambiente.

Palabras claves: Tratamiento de aguas, Degradación de antibióticos, foto-Fenton solar, Fluoroquinolonas, Isoxazolil-penicilinas, Cefalosporinas, Agua residual hospitalaria.



1 Introducción

Con el aumento de la densidad demográfica y las actividades industriales, la calidad del agua se ha visto seriamente afectada (1), por lo cual es necesario realizar algún tipo de depuración al recurso hídrico según los objetivos de calidad requeridos, bien sea para consumo humano, disposición final del agua residual y/o adecuación de agua para procesos industriales (2). Generalmente los vertimientos de aguas residuales contienen diferentes tipos de contaminantes que afectan la salud pública y el medio ambiente, por lo cual, se han establecido normas legales que controlan la calidad del efluente vertido, mediante valores límites máximos permisibles de parámetros físicos, químicos y microbiológicos globales (ej. la resolución 0631 de 2015 de Colombia). Sin embargo, existe un conjunto de sustancias orgánicas que no están reguladas, se encuentran a bajas concentraciones en el medio acuoso, no son removidas por los procesos convencionales en las plantas de tratamiento municipales y sus efectos ambientales son aún poco conocidos. Estas sustancias son denominadas contaminantes de preocupación emergente.

Los medicamentos para el tratamiento de enfermedades en humanos y animales representan un grupo de contaminantes orgánicos de preocupación emergente. Su alto consumo combinado con la baja eficiencia de los sistemas convencionales de tratamientos de aguas residuales, generan un aumento en la contaminación de los cuerpos hídricos. Muchos estudios confirman la presencia de tales compuestos en aguas superficiales, efluentes de plantas de tratamiento, mar y aguas subterráneas (3). Entre estos fármacos se encuentran los antibióticos, que son agentes terapéuticos usados para tratar las enfermedades causadas por microorganismos. Estos han sido detectados en el ambiente en concentraciones de ng/L a µg/L; aunque son concentraciones bajas, a estos niveles los antibióticos pueden tener efectos tóxicos en el medio ambiente. Además, la continua exposición de los microorganismos acuáticos a estas bajas concentraciones, puede llevar a que estos generen resistencia a los antibióticos, ocasionando que las futuras aplicaciones de estas medicinas sean ineficientes. También, los antibióticos pueden disminuir la eficiencia de los procesos biológicos convencionales (procesos secundarios) de tratamiento de aguas residuales y afectar el ambiente microbiano en el agua (4).

Algunas plantas de aguas residuales que poseen procesos terciarios, tradicionalmente han implementado sistemas de oxidación con cloro, cloraminas u ozono, para la eliminación de contaminantes químicos y microbiológicos. Sin embargo, la eficiencia de estos procesos se ve reducida, ya que no se garantiza la destrucción de todas las toxinas o se forman compuestos DBP (disinfection by-products) peligrosos (ej. órgano-halogenados con potencial cancerígeno). Bajo este panorama, los procesos de oxidación avanzada (POAs) surgen como una buena alternativa, para la degradación de los contaminantes emergentes. Los POAs se basan en la generación y uso de especies radicalarias, principalmente radical hidroxilo (HO*), el cual no es selectivo y puede oxidar compuestos orgánicos

recalcitrantes a productos finales inofensivos; incluso llevarlos hasta dióxido de carbono y agua (5).

Dentro del grupo de los POAs se encuentra el sistema foto-Fenton, que ha resultado ser muy prometedor debido a su fácil implementación (6) y a su buena eficiencia en la degradación de compuestos alifáticos, aromáticos clorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno y fenoles, entre otros (7). En este sistema los radicales hidroxilo son generados por la interacción de H_2O_2 con una sal de hierro en fase acuosa (reacción Fenton) más la adición de radiación. El proceso foto-Fenton tiene la posibilidad de usar luz solar (foto-Fenton solar) como fuente de radiación para mitigar el impacto ambiental y disminuir los costos energéticos respecto al causado por el sistema cuando se usa como fuente de radiación luz artificial (8) (9). Así, el foto-Fenton solar ha resultado ser una buena alternativa para la remoción de colorantes (8) (10) (11), pesticidas (12), ácido fórmico (13), productos farmacéuticos (14), entre otros.

Teniendo en cuenta la problemática que generan contaminantes emergentes como los antibióticos y las dificultades presentadas por los procesos convencionales para el tratamiento de agua, en este trabajo de grado se evaluó la eficiencia de un sistema foto-Fenton para la degradación de siete antibióticos representativos de alto consumo y la adición de ácido cítrico como agente complejante de hierro como estrategia para mejorar la eficiencia del proceso.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar la degradación de 7 antibióticos de alto consumo presentes en aguas, mediante el proceso de foto-Fenton solar.

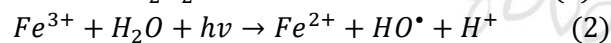
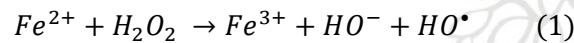
2.2 Objetivos específicos

1. Evaluar la participación de los componentes individuales que integran el proceso foto-Fenton Solar (acción del peróxido de hidrógeno, del hierro y de la luz solar) en la degradación de los antibióticos seleccionados.
2. Determinar la eficiencia del proceso foto-Fenton solar en la degradación de los antibióticos seleccionados.
3. Analizar la influencia del ácido cítrico como agente complejante en el sistema foto-Fenton solar sobre la degradación de los antibióticos.
4. Probar la aplicación del sistema foto-Fenton solar con ácido cítrico en una matriz simulada de agua residual hospitalaria (HWW).
5. Establecer el alcance del sistema foto Fenton solar con ácido cítrico en HWW, mediante la eliminación de la actividad antimicrobiana.

3 Marco teórico

3.1 Proceso foto-Fenton

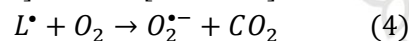
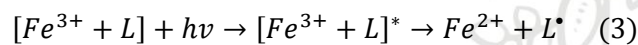
El proceso de oxidación Fenton consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H_2O_2 en medio ácido, para la formación de radicales HO^\bullet (ec. 1). Por su simplicidad, la reacción Fenton es muy aplicada en la eliminación de compuestos recalcitrantes. La producción de lodos de hierro es una de las principales desventajas del proceso Fenton. Una modificación del proceso Fenton tradicional es la adición de radiación UV o solar, generando el proceso **foto-Fenton**. En el proceso foto-Fenton, la luz UV o solar favorece la regeneración de Fe^{2+} (ec. 2) que a su vez permite que se generen más radicales hidroxilos, lo que lo hace más eficiente respecto a la reacción Fenton convencional.



La desventaja principal del proceso foto-Fenton es que su óptimo de operación está en un rango estrecho de pH (2.8-3.5). Si no se controla esta variable el proceso pierde eficiencia debido a la formación de precipitados y a la disminución de las especies foto-activas (6) (15).

3.2 Proceso foto-Fenton + agente complejante

La dependencia del pH en el proceso foto-Fenton puede minimizarse con la adición de un correcto agente complejante del hierro (III) (ec.3). Dicho compuesto (L) debe ser capaz de formar complejos estables con Fe^{3+} , absorber significativamente radiación UV y/o visible y sufrir reacciones de reducción fotoquímica a iones Fe^{2+} . También se puede presentar producción de radicales extra (ec.4) que ayudan a descomponer la materia orgánica (15) (6).



Entre los ligandos comúnmente usados para la formación de complejos de hierro están EDTA, EDDS, NTA, citrato y oxalato (15) (16). Para fines de este proyecto se trabajará con ácido cítrico como fuente del ligando citrato.

3.3 Antibióticos en aguas residuales

Los antibióticos son fármacos utilizados en la inhibición del crecimiento de bacterias que ocasionan enfermedades tanto en humanos como en animales. La presencia de estos compuestos en los diferentes sistemas acuáticos representa importantes impactos para el equilibrio del ecosistema. La continua exposición de los

organismos acuáticos a bajas concentraciones de antibióticos, puede interrumpir su ciclo biológico normal y generar bacterias resistentes a estos, lo que conlleva a que el uso futuro de estos antibióticos sea ineficiente.

Los antibióticos pueden clasificarse en 7 clases principales, los cuales son: betalactámicos, glucopéptidos, amino-glucósidos, fluoroquinolonas, macrólidos, tetraciclinas y cloranfenícoles (17).

3.3.1 Clase Fluoroquinolonas

Las fluoroquinolonas, descubiertas en los años 80, representan una clase de antibióticos sintéticos de amplio espectro de actividad. Resulta de la adición de un flúor al carbono 6 del grupo quinolona, mejorando la actividad antimicrobiana contra patógenos Gram-Negativos, Figura 1. Entre estos, la ciprofloxacina, norfloxacina, levofloxacina y la moxifloxacina se han convertido en los antibióticos de este grupo de mayor consumo en el mundo (18) (19).

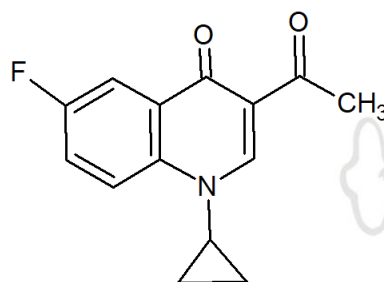


Figura 1. Grupo principal de las Fluoroquinolonas

Ciprofloxacina (CIP)

La CIP, desarrollada por Bayer®, con el nombre químico de ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-1,4-dihidroquinolona-3-carboxílico, es la segunda generación de fluoroquinolonas utilizada en la industria farmacéutica. La CIP, Figura 2, es la más potente de las fluoroquinolonas, con actividad contra un rango amplio de bacterias, siendo más susceptible a los bacilos Gram-Negativos. En 1999, la CIP fue el 11° medicamento de mayor prescripción en los Estados Unidos (20).

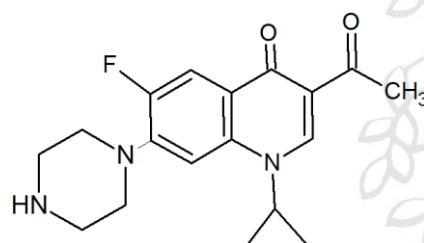


Figura 2. Ciprofloxacina

Norfloxacin

La norfloxacin (NOR), con el nombre químico de ácido 1-etil-6-fluoro-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperanzil)-3-quinolona carboxílico, pertenece a la segunda generación de fluoroquinolonas utilizada en la industria farmacéutica y es menos activa que la CIP. La NOR, Figura 3, es utilizada principalmente para las infecciones gastrointestinales o del sistema urinario. Cuenta con actividad para la mayoría de bacterias Gram-Negativas y contra algunas Gram-Positivas (21).

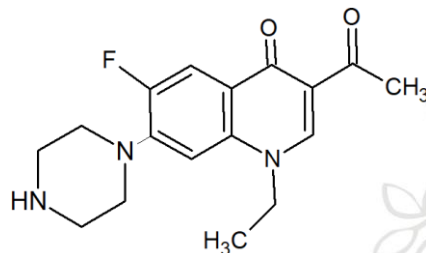


Figura 3. Norfloxacin

Levofloxacin

La levofloxacin (LEV), con el nombre químico de ácido (-)-(S)-9-fluoro-2,3-dihidro-3-metil-10-(4-metil-1-piperazinil)-7-oxo-7H-pirido[1,2,3-de]-1,4-benzoxazina-6-carboxílico, pertenece a la tercera generación de fluoroquinolonas utilizada en la industria farmacéutica. La LEV, Figura 4, presenta alta actividad contra bacterias estreptococo y posee mayor tiempo de vida media que las quinolonas. Es utilizada principalmente en infecciones del tracto urinario, bronquitis crónica, neumonía adquirida en la comunidad, sinusitis e infecciones en la piel (21).

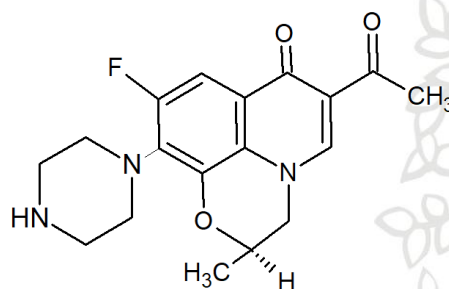


Figura 4. Levofloxacin

3.3.2 Clase Isoxazolil-Penicilinas

Las Isoxazolil-penicilinas son un grupo de antibióticos semisintéticos con un núcleo de ácido 6-aminopenicilánico, sus estructuras consisten en un β -lactámico fusionado a un anillo de tiazolidina, Figura 5. Presenta actividad ante bacterias Gram-Positivas como *Staphylococcus Aureus*, *Bacillus Cereus* y *Streptococcus Pneumoniae*. Este grupo farmacéutico incluye la oxacilina (OXA), cloxacilina (CLX) y dicloxacilina (DCX) (22).

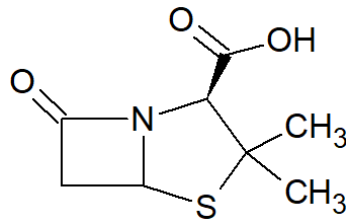


Figura 5. Grupo principal de las Isoxazolil-Penicilinas

Oxacilina

La OXA, con el nombre químico de ácido (2S, 5R, 6R)-3,3-dimetil-6-[(5-metil-3-fenil-1,2-oxazol-4-carbonil) amino]-7-oxo-4-tia-1-azabicyclo[3.2.0] heptano-2-carboxílico, es un antibiótico semisintético utilizado principalmente para el tratamiento de cocos aerobios Gram-Positivos. La OXA, Figura 6, es utilizada para infecciones en la piel, osteomielitis y endocarditis (21).

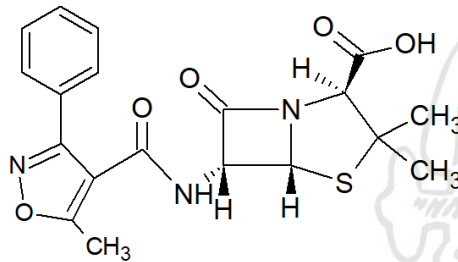


Figura 6. Oxacilina

Cloxacilina

La CLX, con el nombre químico de ácido (2S, 5R, 6R)-6-[[3-(2-clorofenil)-5-metil-1,2-oxazol-4-carbonil]amino]-3,3-dimetil-7-oxo-4-tia-azabicyclo[3.2.0]heptano-2-carboxílico, es un antibiótico semisintético utilizado principalmente para el tratamiento de cocos aerobios Gram-Positivos. La CLX, Figura 7, es utilizada para infecciones en la piel, osteomielitis y endocarditis (21).

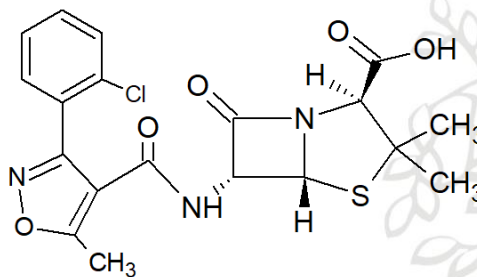


Figura 7. Cloxacilina

3.3.3 Clase Cefalosporinas

Las cefalosporinas son un grupo de antibióticos β -lactámicos que están estrechamente relacionados con las penicilinas, Figura 8. Las cefalosporinas se encuentran entre los antibióticos más recetados, impulsados en parte por la introducción de nuevos antibióticos de este grupo. Estos se dividen en compuestos de primera, segunda, tercera y cuarta generación. Las cefalosporinas de primera generación tienen la mayor actividad contra las bacterias Gram-Positivas. Las de segunda generación son más activas contra las bacterias Gram-Negativas. Las de tercera generación son más activas contra las bacterias Gram-Negativas y son más resistentes a las enzimas β -lactamasas. Las de cuarta generación poseen leve mejora de sus características respecto a las de tercera generación. Las cefalosporinas se utilizaron como sustitutos de la penicilina para tratar infecciones en aquellos que eran resistentes o alérgicos a las penicilinas (21).

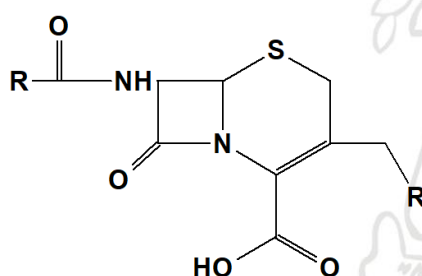


Figura 8. Grupo principal de las cefalosporinas

Cefalexina

La CPX, con el nombre químico de ácido 8-(2-amino-2-fenil-acetil)amino-4-metil-7-oxo-2-tia-6-azabicyclo[4.2.0]oct-4-ene-5-carboxílico, es un antibiótico que pertenece a la primera generación de las cefalosporinas. La CPX, Figura 9, es utilizada para el tratamiento de faringitis, tonsilitis, infecciones del tracto urinario e infecciones de la piel (21).

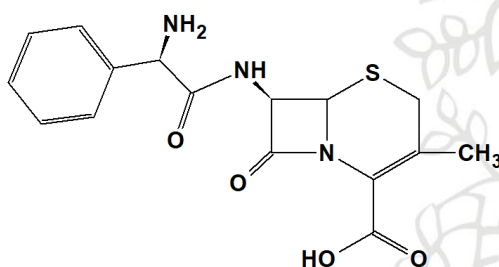


Figura 9. Cefalexina

Cefadroxilo

La CDX, con el nombre químico de ácido 8-[2-amino-2-(4-hidroxifenil)-acetil]amino-4-metil-7-oxo-2-tia-6-azabicyclo[4.2.0]octo-4-ene-5-carboxílico, pertenece a la primera generación de las cefalosporinas. La CDX, Figura 10, es utilizada en el

tratamiento de faringitis, tonsilitis, infecciones del tracto urinario e infecciones de la piel (21).

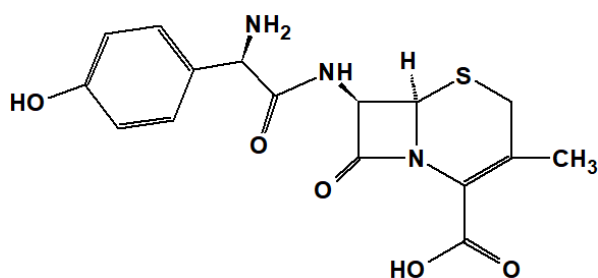


Figura 10. Cefadroxilo

4 Metodología

4.1 Reactivos

Como antibióticos relevantes para el presente estudio se consideraron: norfloxacin (NOR), ciprofloxacina (CIP), levofloxacina (LEV), oxacilina (OXA), cloxacilina (CLX), cefalexina (CPX) y cefadroxilo (CDX). Para el proceso foto-Fenton se usó peróxido de hidrógeno, sulfato ferroso heptahidratado como fuente de hierro (II) y ácido cítrico como agente complejante, en la *Tabla 1* se detalla más información de estos reactivos.

Tabla 1. Reactivos y medicamentos utilizados en el proceso foto Fenton

Reactivo	Fórmula	Peso molecular (g*mol ⁻¹)	Pureza (%)	Proveedor
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	34.01	30	Panreac
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	278.02	≥ 99.5	Panreac
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192.124	≥ 99.0	Sigma
Ciprofloxacina	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.35	95	Laproff laboratories
Norfloxacina	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₃	319.33	95	Laproff laboratories
Levofloxacina	C ₁₈ H ₂₀ N ₃ FO ₄	361.37	95	Chemo laboratories
Oxacilina	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	401.44	95	Sigma
Cloxacilina	C ₁₉ H ₁₈ N ₃ ClO ₅ S	435.88	92.3	Syntofarma
Cefalexina	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	347.39	95	Syntofarma
Cefadroxilo	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	363.39	92.9	Syntofarma

En la *Tabla 2* se registran los reactivos que se usaron para la preparación del agua residual hospitalaria (HWW) simulada.

Tabla 2 Reactivos utilizados en la formulación de agua residual hospitalaria simulada

Reactivo	Fórmula	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	Pureza (%)	Concentración del reactivo en la solución de HWW (g·L ⁻¹)
Cloruro de calcio dihidratado	CaCl ₂ ·7H ₂ O	147.02	≥ 99.0	0.0500
Sulfato de Sodio	Na ₂ SO ₄	142.04	≥ 99.5	0.1005
Fosfato monopotásico	KH ₂ PO ₄	136.086	≥ 99.0	0.0500
Cloruro de potasio	KCl	74.55	≥ 99.5	0.1000
Cloruro de amonio	NH ₄ Cl	53.49	≥ 99.5	0.0500
Urea	CH ₄ N ₂ O	60.06	≥ 99.5	1.2600
Cloruro de Sodio	NaCl	58.44	≥ 99.5	2.9250

4.2 Condiciones operacionales y seguimiento a los contaminantes

Para cada experimento se trabajó con volumen de muestra acuosa de 100 mL, con concentración inicial de antibiótico de 40 μM a pH 6.5. Para las reacciones de foto-Fenton se utilizó una relación de [Fe²⁺]:[H₂O₂] de 1 ppm:10 ppm. Se usó un Suntest CPS+ Atlas como simulador de la radiación solar a una intensidad de radiación de 500 W/m².

La evolución de los antibióticos durante cada experimentación, se siguió mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) usando un instrumento Thermoscientific UHPLC Ultimate 3000 equipado con un detector DAD y una columna Acclaim C18 4.6x150mm. Las condiciones de análisis cromatográfico se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC)

Clase	Antibiótico	Fase móvil: ácido fórmico/acetronitrilo (% v/v)	Longitud de onda de detección (nm)	Flujo: modo isocrático mL min ⁻¹
Fluoroquinolonas	<ul style="list-style-type: none"> • CIP • NOR • LEV 	85/15	<ul style="list-style-type: none"> • 280 • 270 • 290 	1.0
Isoxazolil-Penicilinas	<ul style="list-style-type: none"> • CLX • OXA 	50/50	<ul style="list-style-type: none"> • 225.25 • 225.25 	0.7
Cefalosporina	<ul style="list-style-type: none"> • CPX • CDX 	80/20	<ul style="list-style-type: none"> • 205.26 • 230.26 	0.5

4.3 Procedimientos

Fotólisis

Se determinó la contribución de la luz solar en el proceso de degradación de los antibióticos. Para cada uno de los 7 antibióticos se siguió la siguiente metodología:

- Se preparó la solución individual de cada antibiótico en agua destilada a pH 6.5.
- Se llevó la solución al reactor solar Suntest CPS+, Figura 11, bajo agitación continua; se irradió y tomaron muestras de 600 μ l periódicamente para el análisis por HPLC.



Figura 11. Reactor solar Suntest CPS+

Efecto del H₂O₂

Se evaluó el efecto del peróxido en la degradación de los antibióticos. Para los 7 antibióticos se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Se preparó la solución de antibiótico en agua destilada a pH 6.5.
- Se adicionó peróxido de hidrogeno para alcanzar una concentración de 10 ppm en el volumen de reacción.
- Con agitación continua y en oscuridad se tomaron muestras de 600 μ l en los tiempos 0 min (justo antes de adicionar el peróxido) y periódicamente para el análisis por HPLC.

Efecto del Fe (II)

Se evaluó el efecto del ion Fe²⁺ en la degradación de los antibióticos. Para los 7 antibióticos se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- a) Se preparó la solución de antibiótico en agua destilada a pH 6.5.
- b) Se adicionó una solución de sulfato ferroso heptahidratado para alcanzar una concentración de 1 ppm en el volumen de reacción.
- c) Con agitación continua y en oscuridad se tomaron muestras de 600 μl en los tiempos 0 min (justo antes de adicionar el peróxido) y periódicamente para el análisis por HPLC.

Sistema foto-Fenton solar

Una vez evaluada la contribución de cada componente individual (radiación UV, H_2O_2 y Fe^{2+}) en la degradación de los antibióticos estudiados, se llevó a cabo el proceso foto-Fenton solar para los 7 antibióticos, según el siguiente procedimiento;

- a) Se preparó la solución de antibiótico en agua destilada a pH 6.5.
- b) Se adicionó una solución de sulfato ferroso heptahidratado para alcanzar una concentración de 1 ppm en el volumen de reacción.
- c) Con agitación continua, se llevó la solución al Suntest CPS+ y en el momento de encender la lámpara del reactor, se adicionó el peróxido de hidrogeno.
- d) Se tomaron muestras de 600 μl en los tiempos 0 min (justo antes de adicionar el H_2O_2) y periódicamente para la determinación en el HPLC

Sistema foto-Fenton solar + ácido cítrico

Se siguió el mismo procedimiento descrito para el sistema foto-Fenton solar, teniendo en cuenta que a la solución inicial con antibiótico se le adicionó ácido cítrico hasta alcanzar una concentración de 40 μM del ácido en dicha solución.

Sistema foto-Fenton solar + ácido cítrico en una matriz simulada de HWW

Este experimento se realizó de forma análoga que en agua destilada, pero el para ácido cítrico se consideraron dos concentraciones (40 μM y 4 mM).

Evaluación de la actividad antimicrobiana

La actividad antimicrobiana se determinó usando como microorganismo *S. aureus*, las muestras de antibiótico que se usaron para esta prueba, correspondían a las obtenidas en el proceso foto-Fenton solar + ácido cítrico en HWW. A continuación, se describe el protocolo aplicado;

- a) 100 μL del microorganismo (*S. aureus*) crio-preservedo en glicerol se adicionó a 5 mL de LB (Luria Bertani) y se activó en un Shaker a 37°C hasta que la absorbancia alcanzó un valor de 0.6 medidos a 580 nm.
- b) Se adicionaron 50 μl del microorganismo activo en 50 mL de agar nutritivo a 49°C y se homogenizó.
- c) Se sirvieron 12.5 mL en cada caja Petri y se esperó que solidificara.

- d) Se siembra la muestra a analizar sobre el agar e incuba a 37°C durante 24 horas.
- e) Se mide el halo de inhibición.

5 Resultados y análisis

5.1 Efectos degradativos del Fe (II), H₂O₂, luz y foto-Fenton sobre los antibióticos

Se evaluó el efecto degradativo que podía tener cada uno de estos componentes del proceso foto-Fenton por si solos sobre los antibióticos. Se hizo uso de los datos obtenidos a los 5 min de reacción y se calculó el porcentaje de remoción (ec. 5).

$$\%Remoción = \left(1 - \frac{[]_f}{[]_i}\right) * 100 \quad (5)$$

Donde []: Concentración. El subíndice f e i, indican la condición final e inicial respectivamente.

A partir de la Figura 12 se observa que el Fe (II) y el H₂O₂ por si solos no tiene efecto de degradación significativo sobre la degradación de los antibióticos. Estos resultados son coincidentes con lo reportado por Gupta y Garg, en su estudio sobre la degradación de la ciprofloxacina en el que también obtuvieron bajos porcentajes de remoción, 6% usando sólo Fe (II) y 8% usando sólo H₂O₂ (23).

De otro lado, se observa que la radiación solar ejerció un efecto degradativo (fotólisis) importante para el grupo de las fluoroquinolonas, dando lugar a 18.39%, 13.71% y 8.97% de remoción para la CIP, la NOR y la LEV respectivamente. En los procesos de fotólisis, un compuesto se degrada directa o indirectamente por la luz, provocando ruptura, reordenamiento o sustituciones de algunos enlaces, debido a la excitación electrónica que estos sufren al interactuar con la luz (24). Factores como la potencia de radiación y la longitud de onda de radiación, son importantes en estos procesos. El espectro UV-visible de las sustancias nos ayuda a entender en que longitud de onda, estas interaccionan con la luz.

Debido a que el simulador solar emite luz con longitudes de onda mayores a los 300 nm, es necesario conocer los picos de absorbancia de cada antibiótico. La CIP, la NOR y la LEV presentan absorbancias en un rango de 200 a 350 nm (25) (26). En las figuras 13, 14 y 15 se representan los espectros de la CIP, NOR y LEV respectivamente. Esto sustenta el hecho de la degradación de las fluoroquinolonas al interactuar con la luz solar. Se puede observar que la NOR presenta menor absorbancia que la CIP para longitudes de onda mayores a los 300 nm, esto explicaría el menor porcentaje de remoción de la NOR respecto a la CIP. Por su parte la LEV presenta menor absorbancia que la CIP y la NOR, Figura 15. Esto podría explicar el menor porcentaje de remoción de la LEV. Los resultados de acción de la luz solar sobre las

fluoroquinolonas indican que la estructura molecular de los antibióticos determina su fotólisis.

La CLX y la OXA tiene absorción antes de los 300 nm, presentando su máximo pico de absorbancia ~217 nm, Figura 16 y Figura 17 (27). O sea que las isoxazolil-penicilinas consideradas no presentan absorción de la luz emitida por el simulador solar y esto sustenta el hecho de no haber observado degradación. De hecho, Elmolla y Chaudhuri analizaron la fotólisis de la CLX a 365 nm, obteniendo muy bajas remociones después de 5 h de reacción (28). De manera similar a las penicilinas, la CPX presenta absorción antes de los 300 nm, con pico máximo de absorción a los 256 nm, Figura 18 (29). A su vez, la CDX tampoco tiene absorción antes de los 300 nm, Figura 19, exhibiendo su pico máximo de absorción alrededor de los 230 nm (30). lo que explica la no fotólisis de las cefalosporinas en agua destilada por luz solar (Figura 12). Cabe indicar que Bansal y Verma estudiaron la fotólisis de la CPX a 365 nm, obteniendo entre 6 y 7% de remoción después de 5 h de reacción (31), lo que respalda nuestros resultados.

De la Figura 12, también se puede observar como al aplicar el proceso foto-Fenton solar, aumenta notablemente el porcentaje de remoción de todos los antibióticos, obteniendo un 38.15%, 48.41% y 30.74% para la CIP, la NOR y la LEV respectivamente del grupo fluoroquinolonas, un 43.54% y 35.13% para la OXA y la CLX respectivamente del grupo isoxazolil-penicilinas y un 31.45% y 31.99% para la CDX y la CPX respectivamente del grupo cefalosporinas. Esto es debido a la producción de radical hidroxilo (ecs. 1y 2), que es poco selectivo y tiene alto poder oxidante, y por lo tanto su interacción con los compuestos problema lleva a su degradación. En este punto es importante remarcar la rápida remoción de los antibióticos por el sistema foto-Fenton solar (remociones mayores al 30% en tan solo 5 min de tratamiento).

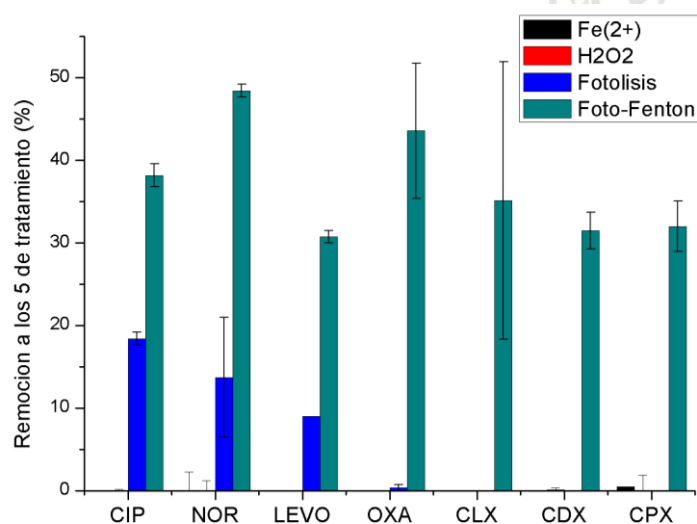


Figura 12. Evaluación del desempeño del proceso foto-Fenton solar y sus componentes individuales (fotólisis, H₂O₂ y Fe(II)) en el porcentaje de remoción a los 5 minutos de tratamiento. Condiciones experimentales: Fe²⁺ (pH 6.5, 1ppm FeSO₄), H₂O₂ (pH 6.5, 10ppm), fotólisis (pH 6.5, 500 W/m² y λ>300nm) y foto-Fenton (pH 6.5, H₂O₂ 10ppm, FeSO₄ 1ppm, 500 W/m² y λ>300nm)

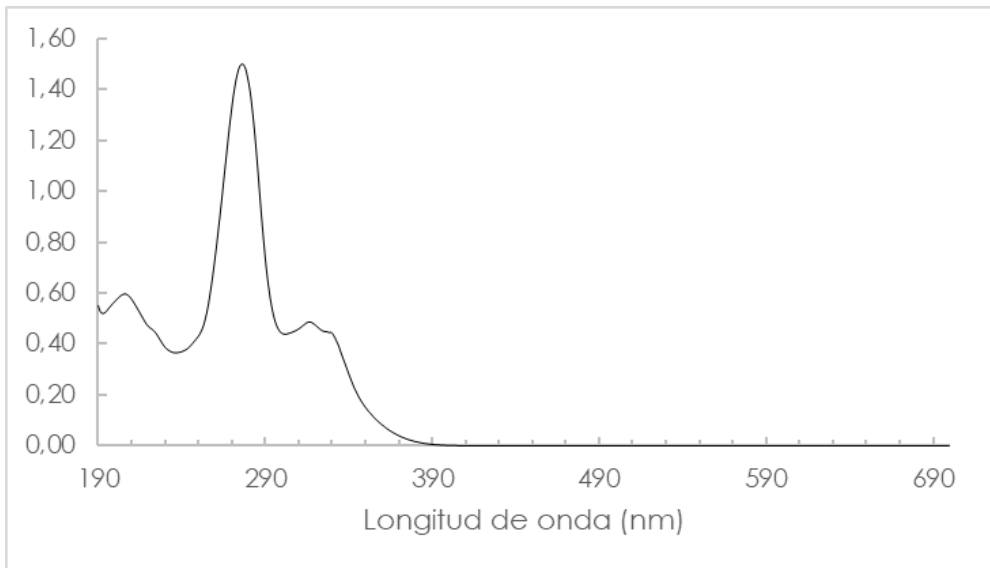


Figura 13. Espectro UV de la CIP

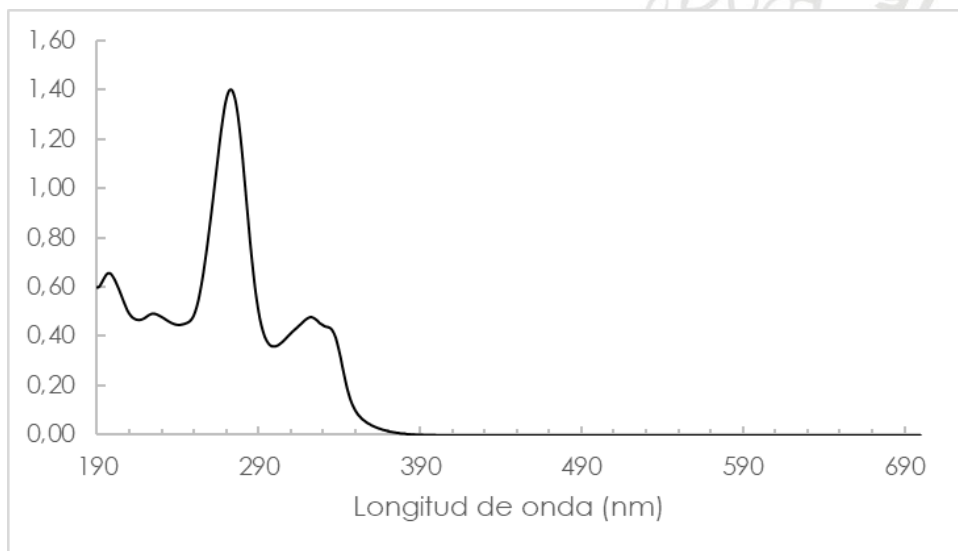


Figura 14. Espectro UV de la NOR

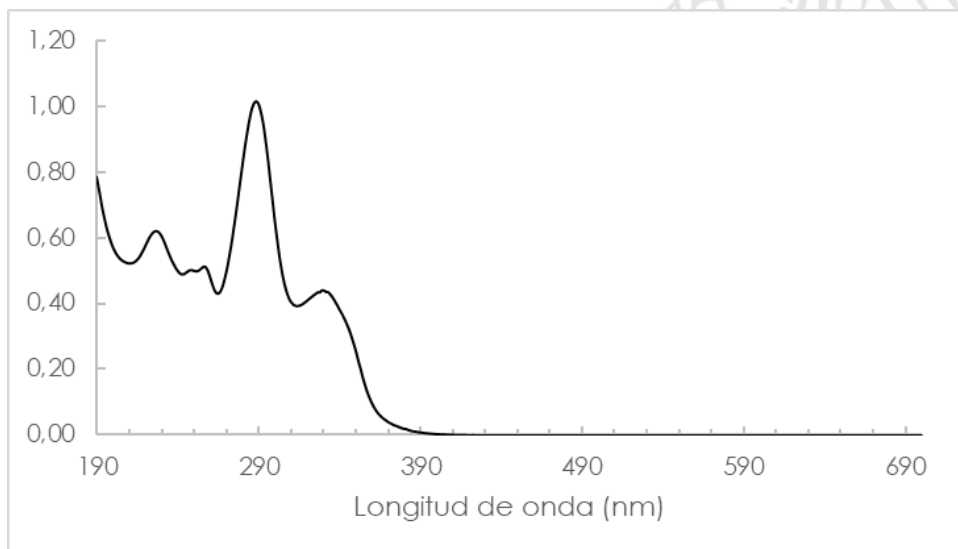


Figura 15. Espectro UV de la LEV

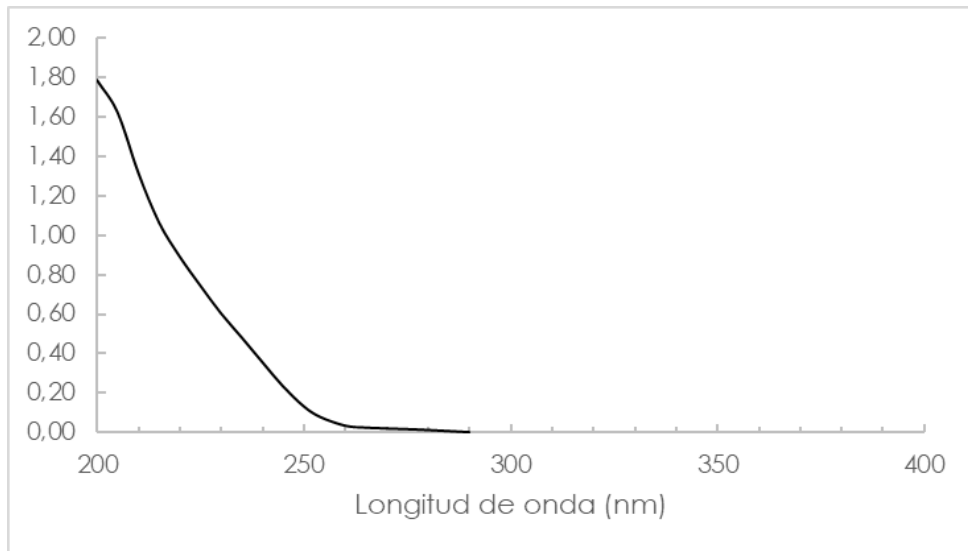


Figura 16. Espectro UV de la CLX

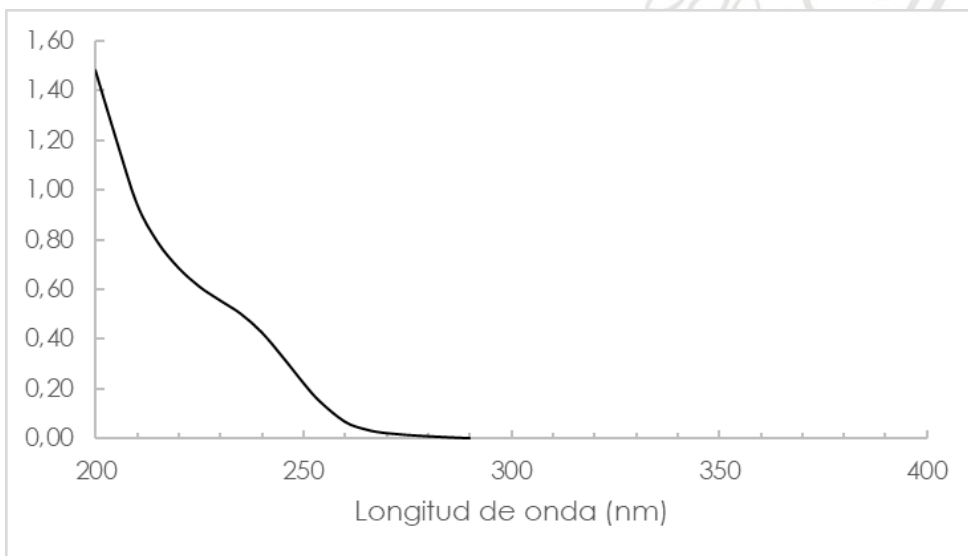


Figura 17. Espectro UV de la OXA

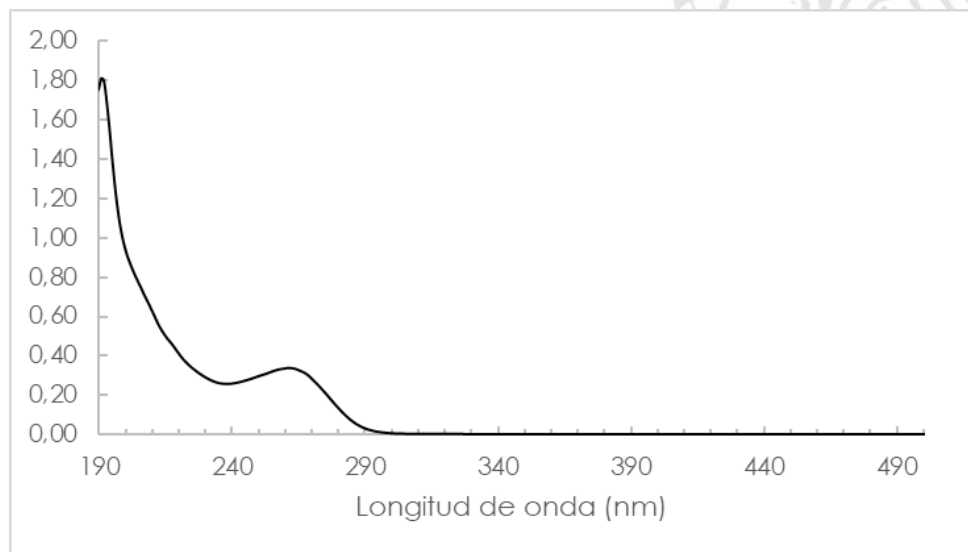


Figura 18. Espectro UV de la CPX

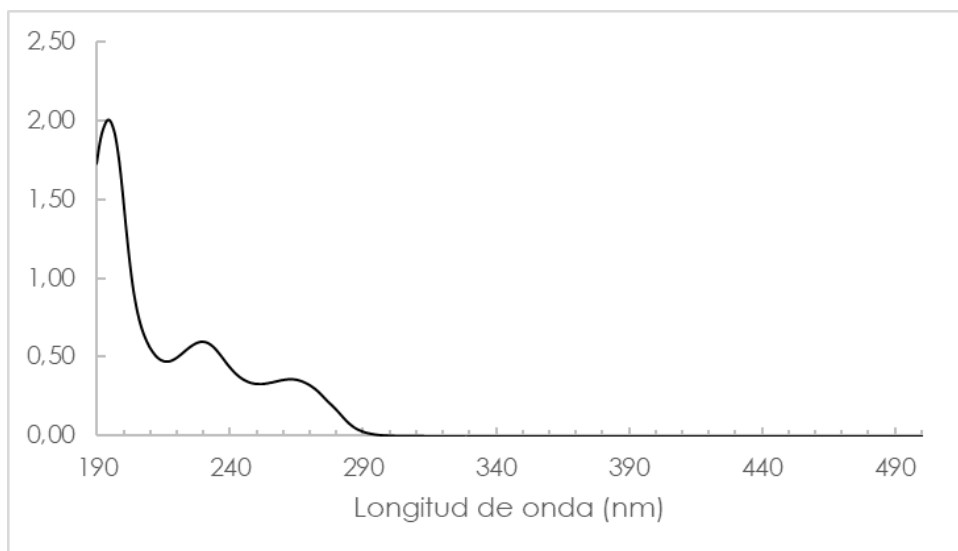
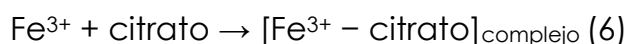


Figura 19. Espectro UV de la CDX

5.2 Efecto del agente complejante

Una vez evidenciado el poder degradativo del proceso foto-Fenton, como estrategia para mejorar la eficiencia de degradación de los antibióticos se probó la adición de ácido cítrico al sistema. La Figura 20 contiene la comparación de la remoción de los antibióticos para el proceso foto-Fenton en presencia y en ausencia del ácido cítrico (0 y 40 μM). De allí se observa un incremento en el porcentaje de remoción al usar ácido cítrico como agente complejante. Remociones del grupo fluoroquinolonas del 71.89%, 77.46% y 75.12% para la CIP, la NOR y la LEV, respectivamente, fueron observadas. 57.28% y 58.12% de remoción para la OXA y la CLX, respectivamente, del grupo isoxazolil-penicilinas, y 43.02% y 62.41% para la CDX y la CPX, respectivamente, del grupo cefalosporinas, fueron obtenidas.

La significativa mejora en la degradación de los antibióticos por la adición del ácido cítrico es asociada a su habilidad complejante del hierro (III). Está bien documentado que el proceso foto-Fenton tiene mayor efectividad a valores de pH bajos, debido a que se evita la precipitación de oxihidróxidos férricos, los cuales dejan inactivo el hierro para su reducción hacia Fe (II). Sin embargo, con la adición de un agente que forme complejos férricos solubles, es posible trabajar más eficientemente a valores de pH cercanos a 7. En el caso del ácido cítrico (citrato a pH 6.5), éste forma complejos con el Fe (III) (ec. 6), los cuales son reducidos por la radiación UV de la luz solar formando iones Fe (II) (ec. 7), superando la limitación de formación oxihidróxidos férricos insolubles (32) (33). Así, se mejora el ciclo catalítico del hierro en el sistema foto-Fenton, y consecuentemente, se incrementa la eficiencia de degradación de los antibióticos.



Júnior et al. también estudiaron el efecto de adicionar un agente complejante (33), citrato y oxalato, al proceso foto-Fenton para la degradación de ciprofloxacina a un pH de 6.5; obteniendo, a los 30 min de reacción, 90% de remoción para una relación de Fe(II)/Citrato de 1:4 y 95% de remoción para una relación de Fe(II)/oxalato de 1:12. Estos resultados apoyan el uso de agentes complejantes, a pH cercanos al neutro, como vía para alcanzar mayores eficiencias en la degradación de contaminantes orgánicos por foto-Fenton.

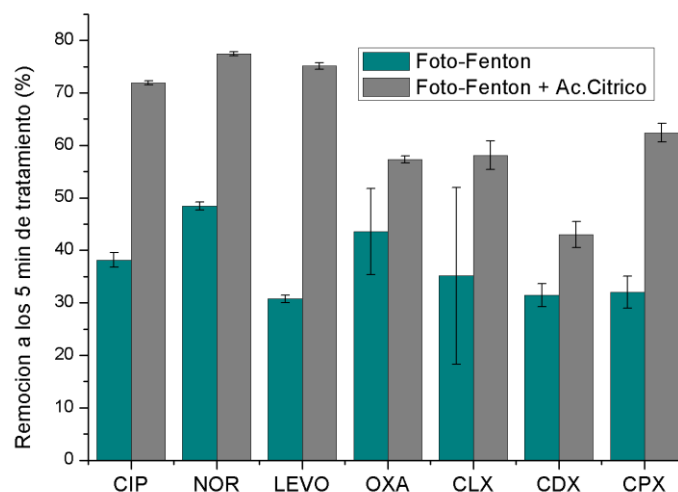


Figura 20. Evaluación de la eficiencia de los procesos foto-Fenton solar y foto-Fenton solar con ácido cítrico para la remoción de 7 antibióticos. Condiciones experimentales: foto-Fenton solar (pH 6.5, H_2O_2 10ppm, $FeSO_4$ 1ppm, $500 W/m^2$ y $\lambda > 300nm$) y foto-Fenton solar + Ac. Cítrico (pH 6.5, H_2O_2 10ppm, $FeSO_4$ 1ppm, $C_6H_8O_7$ 40 μ M, $500 W/m^2$ y $\lambda > 300nm$)

5.3 Evaluación del sistema foto-Fenton solar con presencia de ácido cítrico como agente complejante en una matriz de agua residual hospitalaria

Levofloxacino (LEV) es un antibiótico frecuentemente encontrado en aguas residuales hospitalarias (34) y es una de las sustancias cuya degradación fue mejorada en mayor grado por la adición de ácido cítrico (Figura 20). Así, LEV fue seleccionada como sustancia representativa para esta etapa del trabajo. Como una aproximación hacia una matriz real compleja, se consideró un agua hospitalaria simulada (HWW, Tabla 2). Entonces, se trató la LEV por el sistema foto-Fenton en presencia de ácido cítrico a dos concentraciones (40 μ M y 4 mM) y los resultados fueron comparados con los obtenidos en agua destilada y foto-Fenton sin el complejante. La Figura 21 presenta la evolución de LEV para estos sistemas.

Se puede notar que la degradación del antibiótico en el agua hospitalaria es ligeramente menor que en agua destilada (DW), lo cual es lógico puesto que los componentes de matriz del HWW pueden competir por los radicales, afectando la

degradación de LEV. De manera interesante, la presencia del ácido cítrico a $40 \mu\text{M}$ acelera la remoción de levofloxacin en el agua hospitalaria simulada. Adicionalmente, el incremento en la cantidad de ácido cítrico a 4 mM hace mucho más eficiente la degradación del contaminante. Estos resultados indican la alta eficiencia y la gran potencialidad del sistema foto-Fenton solar en presencia de ácido cítrico para el tratamiento de antibióticos en aguas complejas.

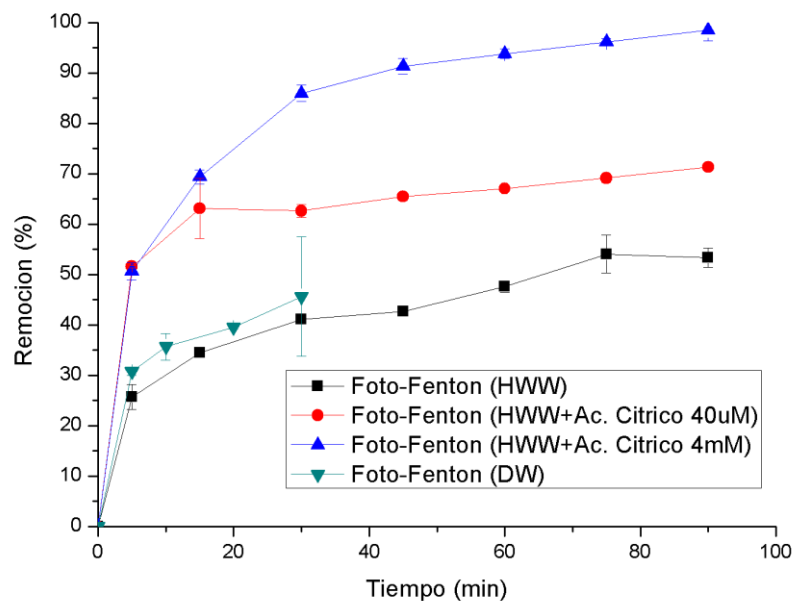


Figura 21. Desempeño del proceso foto-Fenton solar en la degradación de la LEV, para una matriz simulada de HWW con ácido cítrico a baja y alta concentración

5.4 Evaluación de la actividad antimicrobiana

Cuando se realiza el tratamiento de antibióticos, además de seguir el decaimiento de la concentración, es necesario determinar la evolución de la actividad antimicrobiana, puesto que algunos casos aún si el antibiótico ha sido degradado completamente la actividad bactericida permanece (35); incluso algunas transformaciones podrían dar lugar a sustancias con mayor potencia antibiótica que el compuesto padre. Estos hechos de permanencia de la actividad antimicrobiana contribuyen al desarrollo y proliferación de la resistencia antibiótica. Por lo tanto, para establecer el alcance del tratamiento, además del seguimiento a la concentración del antibiótico, se evaluó la evolución de la actividad antimicrobiana al HWW tratada mediante foto-Fenton solar en presencia de 4 mM de ácido cítrico. Para dicha evaluación se usó como microorganismo indicador *Staphylococcus aureus* (que es una bacteria comensal Gram-Positiva que reside en la piel y la mucosa. Puede sobrevivir en ambientes secos durante horas y hasta meses, dependiendo de la sepa. (36).

Como se mencionó en el marco teórico, la LEV se caracteriza por poseer alta actividad ante una gran variedad de estreptococos; por esto, se evalúa la actividad antimicrobiana del agua que contenía la LEV. Del análisis se puede observar la disminución completa del diámetro del halo inhibitorio a los 90 min de tratamiento, Figura 22. Esto indica que al llevar la degradación de la LEV hasta altos niveles (> 90%), Figura 21 es suficiente para anular la actividad antimicrobiana de la LEV.

Cabe resaltar que la remoción de la dicha actividad biológica está asociada a cambios estructurales en la molécula inducidos por la acción del proceso (35). El radical hidroxilo puede inducir una acción oxidativa en el anillo de piperazilo y la sustitución del átomo de F más la descarboxilación de LEV (37) (38). La oxidación de piperazilo altera la especiación ácido/base y, en consecuencia, la permeabilidad celular (39). Las modificaciones al piperazilo también reducen la unión a la topoisomerasa de ADN bacteriana o a la girasa de ADN (es decir, el mecanismo de acción de los antibióticos de fluoroquinolona) (40). El átomo de F en LEV favorece la permeación de las células bacterianas (39) e inhibe la actividad de enzimas fundamentales para la replicación del ADN (41) (42) (43). Mientras tanto, el grupo carboxílico está involucrado en el enlace fluoroquinolona-enzimas para ejercer el bloqueo. Esto justificaría la eliminación de la actividad antibiótica de LEV mediante el tratamiento aplicado.

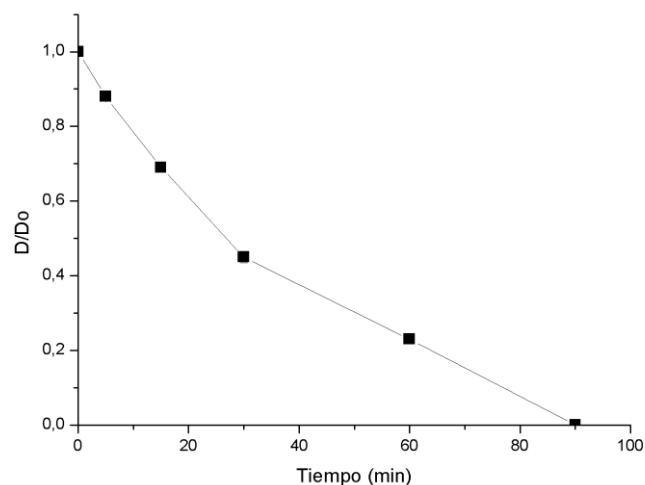


Figura 22. Evaluación de la actividad antimicrobiana de la LEV, durante de tratamiento con foto Fenton solar y ácido cítrico (4 mM).

5.5 Reactores potenciales para la aplicación del sistema foto-Fenton a aguas cargadas con antibióticos

En las secciones previas se discutieron factores fundamentales, intrínsecos involucrados en el proceso foto-Fenton, que son base conceptual para la aplicación a gran escala de estos sistemas; sin embargo, el salto del laboratorio a campo demanda un conocimiento sólido de los reactores adecuados para sistemas foto-

químicos. Por lo cual, en la parte final del presente trabajo, como proyección hacia la aplicación, se hace un análisis global (considerando generalidades) de potenciales reactores para el sistema foto-Fenton (sistema foto-catalítico) y el tratamiento de aguas cargadas con antibióticos tales como aguas hospitalarias.

Entre los agentes que participan en una reacción asistida con luz, son los fotones los que caracterizan el mecanismo de reacción asociado (Ver ec. 2 por ejemplo). La absorción de fotones en estos procesos, hace que la ingeniería de reactores foto-catalíticos sea diferente respecto a la ingeniería de los reactores químicos habituales (44). En los últimos años, debido a la alta eficiencia de los procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos, se han estudiado diferentes reactores que buscan mejorar el desempeño o aprovechar todas las características del proceso foto-Fenton.

Tres reactores convenientes para la aplicación del proceso foto-Fenton son: 1) El reactor por lotes en secuencia (Sequencing Batch Reactor, SBR), 2) El colector parabólico compuesto (Compound Parabolic Collector, CPC) y 3) El estanque tipo pista de carreras (Raceway Pond Reactor, RPR). A continuación, se detallan las características de cada uno.

Reactor por lotes en secuencia (Sequencing Batch Reactor, SBR)

Este tipo de reactor ha sido utilizado desde los años 70 en el tratamiento de aguas. Su principal aplicación es el tratamiento biológico de aguas y puede ser combinado con el proceso foto-Fenton. Es un reactor que opera por lotes y consiste en uno o una serie de tanques o piscinas, conectadas en paralelo, la(s) cual(es) opera(n) en 5 etapas: llenado, reacción, asentamiento, descarga y tiempo muerto, Figura 23 (45) (46). Es un reactor abierto, un sistema sencillo de fácil control y mantenimiento. Su principal desventaja es el elevado recurso energético que se requiere para mantener una buena agitación del sistema y el bombeo del lodo formado después de la reacción.



Figura 23. Representación de un sequencing batch reactor. Tomado de: <http://www.fluidynecorp.com/wastewater-treatment/SBR.aspx>

Adishkumar et al. en su trabajo sobre el tratamiento de aguas contaminadas con medicamentos a través de un proceso biológico acoplado con foto-Fenton solar (47); mostró el uso de un sistema SBR, donde el proceso foto-químico fue aplicado como paso previo al tratamiento biológico del agua, para mejorar la biodegradabilidad de tales aguas (debido a que las aguas con contenido de medicamentos poseen un alto valor de demanda química de oxígeno y un bajo valor de demanda bioquímica de oxígeno, lo cual dificulta el tratamiento biológico de estas). Tal sistema logró un porcentaje de remoción de 98.26% de la demanda química de oxígeno (47), lo que evidenció la alta eficiencia de tal acople para el tratamiento de aguas con fármacos en un SBR involucrando el proceso foto-Fenton.

Colector parabólico compuesto (Compound Parabolic Collector, CPC)

A diferencia del SBR, el CPC lleva menor tiempo siendo aplicado (Alrededor de 1990), y puede ser operado en continuo. El CPC, es un sistema cerrado y estático que consiste de una superficie reflectante enfocada hacia un foto-reactor cilíndrico siguiendo una involuta, Figura 24 y Figura 25. Gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector puede ser recogida y estar disponible para el proceso foto-catalítico en el reactor. Contrario ocurre en el SBR donde toda la luz solar puede no llegar a iluminar la totalidad del fluido, dependiendo mucho de una buena agitación del sistema, la radiación reflejada por el CPC es distribuida alrededor de la parte trasera del tubo foto-reactor y como resultado casi la totalidad del tubo se encuentra iluminada. Su principal desventaja radica en que su costo de instalación es moderado (48) (49).

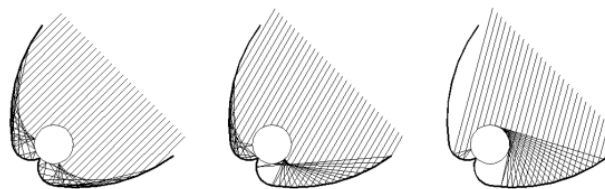


Figura 24. Representación de la concentración de los rayos solares en un CPC



Figura 25. Representación de un compound parabolic collector.

Trabajos previos como el de Hinojosa Guerra et al. (50), sobre la degradación de amoxicilina (antibiótico) y paracetamol (analgésico) por foto-Fenton solar, donde estudiaron la degradación de medicamentos haciendo uso de un reactor CPC, han mostrado que este sistema logra altos porcentajes de remoción (~80%) de los fármacos tratados.

Estanque tipo pista de carreras (Raceway Pond Reactor, RPR)

El RPR tiene como principal aplicación el cultivo de algas, pero recientemente ha empezado a tomar fuerza para procesos foto-catalíticos como el foto-Fenton (51). Estos reactores son abiertos y consisten de dos canales abiertos por los cuales el agua es recirculada, actúa con flujo continuo y cuenta con un sistema de agitación que puede variar las condiciones de flujo. Además, la profundidad del líquido puede ser cambiada de acuerdo a la disponibilidad de la luz solar, Figura 26 (52) (53). Debido a que es un sistema abierto, y a pesar de tener menores eficiencias para la concentración de luz solar que el CPC, esta desventaja se ve compensada por su relación volumen de líquido tratado/superficie expuesta a la luz que hace muy aprovechables los fotones que le llegan; además se estima que su costo de construcción es bajo (49) (51).



Figura 26. Representación de un raceway pond reactor. Tomado de: <https://www.solarsurge.in/energy-daily/global-algae-innovations/>.

La aplicación de RPR usando foto-Fenton a pH neutro para la degradación de contaminantes de preocupación emergente ha sido reportada por Molina et al., donde estudiaron el desempeño del proceso, sobre efluentes de 5 plantas de tratamiento de aguas municipales de España; encontrando una remoción mayor del 80% para más de 45 contaminantes después de solo 15 min de reacción (53).

Se debe indicar que la construcción y desarrollo de un reactor foto-químico depende de factores como la naturaleza del agua a tratar, volumen de agua y disposición de recursos económicos. Sin embargo, una síntesis (Tabla 4) de las características de los reactores considerados podría ser una guía útil para la selección

de un reactor a implementar en el tratamiento de aguas residuales hospitalarias por foto-Fenton en futuros trabajos.

Tabla 4. Comparación de los reactores considerados.

Reactor	SBR	CPC	RPR
Concentración de la luz solar	Sin concentración solar	Con concentración solar	Sin concentración solar
Tipo de proceso	Batch	Batch/Continuo	Continuo
Costo de instalación (€/m²)	25 (54)	400	10
Velocidades de flujo (L/s)	Se puede variar	Se puede variar	Se puede variar
Tipo de flujo favorable	Laminar	Turbulento	Laminar
Principal desventaja	Altos costos energéticos asociados al transporte de fluidos	Altos costos de instalación	Baja eficiencia de concentración de la luz solar

6 Conclusiones

El desarrollo del presente trabajo, permite concluir que los componentes individuales (fotólisis, Fe (II) y H₂O₂) del proceso foto Fenton solar no son tan eficientes en la degradación de los antibióticos considerados, mientras que el proceso foto-Fenton solar muestra mayor remoción de estos contaminantes de preocupación emergente. De otro lado, el uso de un agente complejante (ácido cítrico) hace más eficiente el proceso foto-Fenton a pH cercanos al neutro, obteniendo altos porcentajes de remoción para la CIP, NOR, LEV, OXA, CLX, CDX y la CPX respectivamente. Además, se pudo observar que el incremento en la concentración del agente complejante, puede mejorar más el desempeño del proceso foto-Fenton a pH cercanos al neutro en una matriz compleja (agua residual hospitalaria simulada), permitiendo la remoción de la actividad antimicrobiana (lo cual representa un impacto ambiental positivo). Resultados que motivan hacia la aplicación del proceso foto-Fenton a escala real para el tratamiento de aguas residuales hospitalarias donde podrían usarse reactores tipo SBR, CPC o RPR.

7 Recomendaciones

Para trabajos futuros trabajos, se recomienda el estudio de los subproductos formados del tratamiento de los antibióticos, con el fin de entender los mecanismos de reacción que se dan durante el proceso. También se recomienda un estudio sistemático de condiciones operacionales (ejemplo: variación de la relación Fe (II)/H₂O₂, uso de otros agentes complejantes y variación de la concentración del agente complejante) que aumenten el porcentaje de remoción de cada antibiótico. Finalmente, se recomienda el estudio de la aplicación de este proceso a nivel de sistema piloto y con aguas hospitalarias reales, para evaluar su viabilidad y proyección a escala industrial.

8 Referencias bibliográficas

1. ONU-DAES. Departamento De Asuntos Económicos Y Sociales de Naciones Unidas. [En línea] <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/quality.shtml>.
2. Rigola Lapeña, Miguel. *Tratamiento De Aguas Industriales: Aguas De Proceso Y Residuales*. Barcelona : Marcombo S.A, 1990. págs. 9-10.
3. *Removal of β -lactam antibiotics from pharmaceutical wastewaters using photo-Fenton process at near-neutral pH*. Giraldo Aguirre, Ana L, y otros. 21, s.l. : Environmental Science and Pollution Research, 2017, Vol. 25. doi: 10.1007/s11356-017-8420-z.
4. *Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH*. de Lima Perini, João Angelo, Perez-Moya, Montserrat y Pupo Nogueira, Raquel F. Pages 53-58, s.l. : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, Vol. 259. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.03.002>.
5. *Water Reclamation and Sustainability*. [ed.] Satinder Ahuja. s.l. : Elsevier, 2014, 3.
6. *A Green Solar Photo-Fenton Process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids*. Villegas, Paola, y otros. Medellin : Catalysis B:Environmental, 2017.
7. Blanco, José. *Degradación de un Efluente Textil Real Mediante Procesos Fenton y Foto-Fenton*. Universitat Politècnica de Catalunya. 2009. Tesis de Master.
8. *Environmental Assessment of Different Photo-Fenton Approaches for Commercial Reactive dye removal*. Montañó, Julia, y otros. Barcelona : Elsevier, 2006, Journal of Hazardous Materials, págs. 218-225.
9. *Environmental Sustainability Of The Solar Photo-Fenton Process for Wastewater Treatment And Pharmaceuticals Mineralization At Semi-industrial Scale*. Foteinis, Spyros, y otros. 612, 2018, Science of the Total Environment, págs. 605-612.
10. Chacon, Juan Matias, y otros. Research Gate. *Mineralización de Colorantes por Foto-Fenton y energía Solar*. [En línea] <https://www.researchgate.net/publication/242671601>.
11. *Treatment Of Textile Wastewater Using Solar Photofenton Process*. Prajisha, V P, Solomon, P A y Sosamony, K J. 3, Thrissur : s.n., 2016, Engineering Science and Technology: An International Journal, Vol. 6.

12. Alam, Mohamed y Tawfik, Ahmed. Fenton And Solar Photo-Fenton Oxidation Of Industrial Wastewater Containing Pesticides. *Search Gate*. [En línea] Noviembre de 2013.
https://www.researchgate.net/publication/269810209_Fenton_and_Solar_Photo-Fenton_Oxidation_of_Industrial_Wastewater_Containing_Pesticides.
13. *Degradación De Un Contaminante Orgánico En Solución Acuosa Por Medio De La Reacción De Foto-Fenton Empleando Radiación UV Solar*. Rossetti, Germán, Albizzati, Enrique y Alfano, Orlando M. Argentina : s.n., 2001, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Vol. 5.
14. *Degradation Of Four Pharmaceuticals By Solar Photo-Fenton Process: Kinetics and Cost Estimation*. Alam, Mohamed, Tawfik, Ahmed y Ookawara, Shinichi. s.l. : Elsevier, 2015, *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, págs. 46-51.
15. *Homogeneous Photo-Fenton Processes At Near Neutral pH: A Review*. Clarizia, L, y otros. Napoly : Elsevier, 2017, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 209, págs. 358-371.
16. Cuevas, Sara, y otros. Eliminación De Contaminantes Emergentes Mediante La Combinación De Sistemas De Membranas (Nanofiltración) Y Procesos Avanzados De Oxidación Mediante Radiación Solar. [En línea]
<https://www.aguasresiduales.info/descargar/revista/articulos/qmWXhtf6ydN05SYz20gz5INEv.pdf>.
17. Floréz, Jesús. *Farmacología humana*. Barcelona : MASSON, S.A., 1997. ISBN: 84-458-0613-0.
18. Desai, Manoj C. Chapter 15- Emerging New Therapeutics Against Key Gram-Negative Pathogens. [aut. libro] D. Obrecht, y otros. *Annual Reports in Medicinal Chemistry*. s.l. : Elsevier, 2011.
19. Kurtböke, Ipek. Chapter 7- An Overview of the industrial Aspects of Antibiotic Discovery. [aut. libro] Evan Martens y Arnold L Demain. *Microbial Resources From Functional Existence in Nature to Applications*. s.l. : Academic Press, 2017.
20. *Ciprofloxacin: review on developments in synthetic, analytical, and medicinal aspects*. Chander Sharma , Prabodh, y otros. 4. Pages: 577-589, s.l. : *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2010, Vol. 25. DOI: 10.3109/14756360903373350..
21. Scholar, Eric. *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference*. s.l. : Elsevier, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-008055232-3.62306-2>.
22. *Elimination of Isoxazolyl-Penicillins antibiotics in waters by ligninolytic native Colombian strain Leptosphaerulina sp. considerations on biodegradation process and antimicrobial activity removal*. Copete Pertuz, Ledys S., y otros. Pages: 1195-1204, s.l. : *Science of the Total Environment*, 2018, Vol. 630. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.244>.
23. *Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parametes, identification of oxidized by-products and toxicity assesment*. Gupta, Anirudh y Garg, Anurag. Pages: 1181-1188, s.l. : *Chemosphere*, 2017, Vol. 193. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.046.
24. W. Steinberg, C.E y Paul, A. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Encyclopedia of Ecology*. s.l. : Academic Press, 2008.

25. *Titanium dioxide-based photocatalysis for the conversion of water pollutants*. Silva, C.G, y otros. 1, 2014, *Chemical Physics Research Journal*, Vol. 7, págs. 21-35.
26. *Investigation and optimazation of the effect of polymers on drug release of norfloxacin from floating tablets*. 2. Pages: 117-127, s.l. : *Polymers in medicine*, 2016, Vol. 46. DOI: 10.17219/pim/68170 .
27. *Stability indicating assay methods for simultaneous estimation of amoxicillin trihydrate and cloxacillin soidum in combined capsule dosage form by UV-spectrophotometric method*. Shailesh J, Wadher, y otros. 10. Pages: 858-864, s.l. : *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical sciences*, 2017, Vol. 4. ISSN: 2349-8870.
28. *Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process*. Elmolla, Emad y Chaudhuri, Malay. Pages: 1476-1481, s.l. : *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol. 172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.015>.
29. *Determination of Cephalexin monohydrate in pharmaceutical dosage form by stability-indicating RP-UFLC and UV spectroscopic methods*. Panda, Sagar, y otros. 4. Pages: 1029-1041, s.l. : *Scientia Pharmaceutica*, 2013, Vol. 81. DOI: 10.3797/scipharm.1306-07.
30. *Quantitative analysis of cefadroxil in presence of its degradation product by various spectrophotometric techniques*. Attia, Khalid, y otros. 8. Pages: 324-334, s.l. : *Analytical Chemistry an Indian Journal*, 2016, Vol. 16. ISSN: 0974-7419.
31. *Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with waste fly ash/foundry sand*. Bansal, Palak y Verma, Anoop. Pages: 131-142, s.l. : *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, Vol. 342. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.010>.
32. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. Pignatello, Joseph, Oliveros, Esther y MacKay, Allison. Pages: 1-84, s.l. : *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, Vol. 36. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
33. *Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products*. Gomes Júnior, Oswaldo, y otros. Pages: 20-26, s.l. : *Journal of Environmental Management*, 2018, Vol. 213. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.041>.
34. *Toxicological assesment of hospital wastewater in different treatment processes*. Hamjinda, Nutta Sangnarin, y otros. 8. Pages: 7271-7279, s.l. : *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, Vol. 25. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4812-0>.
35. *Degradation of highly consumed fluoroquinolones, penicillins and cephalosporins in distilled water and simluated hospital wastewater by UV254 and UV254/persulfate processes*. Serna Galvis, Efraím A., y otros. 2017, *Water Research*, Vol. 122, págs. 128-138.
36. Leung, Y.L. *Staphylococcus aureus*. *Reference Module in Biomedical Sciences Encyclopedia of toxicology (Third Edition)*. s.l. : Elsevier, 2014.
37. *Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water*. An, Taicheng, y otros. 3-4. Pages: 288-294, s.l. : *Applied*

- Catalysis B: Environmental, 2010, Vol. 94. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.002>.
38. *Electrocatalytic properties of N-doped graphite felt in electro-Fenton process and degradation mechanism of levofloxacin*. Liu, Xiaocheng, y otros. Pages: 306-315, s.l. : Chemosphere, 2017, Vol. 182. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.035>.
39. *Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity*. Paul, Tias, Dodd, Michael y Strathmann, Timothy. 10. Pages: 3121-3132, s.l. : Water Research, 2010, Vol. 44. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.002>.
40. *Engineering the Specificity of Antibacterial Fluoroquinolones: Benzenesulfonamide Modifications at C-7 of Ciprofloxacin Change Its Primary Target in Streptococcus pneumoniae from Topoisomerase IV to Gyrase*. Alovero, Fabiana, y otros. 2. Pages: 320-325, s.l. : Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 2000, Vol. 44. DOI: 10.1128/AAC.44.2.320-325.2000.
41. *Development of the quinolones*. Andersson, Monique y MacGowan, Alasdair. 1. Pages: 1-11, s.l. : Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2003, Vol. 51. DOI:
<https://doi.org/10.1093/jac/dkg212>.
42. *Structure-activity and structure-side-effect relationships for the quinolone antibacterials*. Domagala, John M. Pages: 685-706, s.l. : Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 1994, Vol. 33.
43. *Quinolone antimicrobial agents: structure-activity relationships*. Zhang, M y Haemers, A. 10. Pages: 687-700, s.l. : Pharmazie, 1991, Vol. 46.
44. Camera Roda, Giovanni, y otros. *Special Needs and Characteristic Features of (Photo)catalytic Reactors with a Review of the Proposed Solutions. Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. s.l. : Elsevier, 2019, 6.
45. *Sequencing Batch Biological Reactors: An overview*. Irvine, Robert y Busch, Arthur. Pages: 235-243, s.l. : Water Pollution Control Federation, 1979, Vol. 51. URL:
<http://www.jstor.org/stable/25039819>.
46. Vigneswaran, S, Sundaravadivel, M y Chaudhary, D. *SEQUENCING BATCH REACTORS: PRINCIPLES, DESIGN/OPERATION AND CASE STUDIES. WATER AND WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES*. s.l. : EOLSS Publications, 2009.
47. *Coupled solar photo-fenton process with aerobic sequential batch reactor for treatment of pharmaceutical wastewater*. Adishkumar, S., Sivajothi, S. y Rajesh Banu, J. 1-3. Pages: 89-95, s.l. : Desalination and Water Treatment, 2012, Vol. 48. DOI:
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.698799>.
48. Blanco Gálvez, Julián, y otros. *DISEÑO DE REACTORES PARA FOTOCATÁLISIS: EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LAS DISTINTA OPCIONES*. ResearchGate. [En línea] 2019.
https://www.researchgate.net/publication/267974985_1_DISENO_DE_REACTORES_PARRA_FOTOCATALISIS_EVALUACION_COMPARATIVA_DE_LAS_DISTINTAS OPCIONES.
49. *Wild bacteria inactivation in WWTP secondary effluents by solar photo-fenton at neutral pH in raceway pond reactors*. García, Esteban, y otros. Pages: 72-78, s.l. : Catalysis Today, 2018, Vol. 313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.031>.

50. Oxidation mechanism of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. Hinojosa Guerra, M.M., y otros. Pages: 232-240, s.l. : Water Research, 2019, Vol. 156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.055>.
51. Continuous flow disinfection of WWTP secondary effluents by solar photo-Fenton at neutral pH in raceway pond reactors at pilot plant scale. De la Obra Jiménez, I., y otros. Pages: 115-123, s.l. : Applied Catalysis B: Environmental, 2019, Vol. 247. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.093>.
52. Microalgal Reactors: A review of enclosed system designs and performances. Carvalho, Ana, Meireles, Luís y Malcata, Xavier. 6, s.l. : Biotechnology Progress, 2008, Vol. 22.
53. Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents. Molina, P. Soriano, y otros. Pages: 141-149, s.l. : Chemical Engineering Journal, 2019, Vol. 366. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.074>.
54. Cost and Returns Analysis of Manure Management Systems Evaluated in 2005 under the North Carolina Attorney General Agreements with Smithfield Foods, Premium Standard Farms, and Front Line Farmers. NC STATE UNIVERSITY. [En línea] January de 2006. https://projects.ncsu.edu/cals/waste_mgt/smithfield_projects/phase3report06/pdfs/B.2.pdf.