



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE CORTEZA DE NARANJA PARA EMPLEAR COMO BIOADSORBENTE DE DICLOFENACO EN EFLUENTES ACUOSOS

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Gabriela Carolina Dos Santos
Teixeira

Director: José Manuel Moreno Angosto
Codirector: José Antonio Fernández López



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, diciembre de 2020

Agradecimientos

De nada sirve empezar esto sin dar las gracias a todos los que han hecho posible que yo hoy esté escribiendo estas líneas.

En primer lugar, a José Manuel, mi tutor. Por la paciencia y el cariño con el que me trató siempre y por lo enriquecedor que ha sido conocerle.

A mis abuelos, porque firmar con sus apellidos es el menor de todos los honores que me supone ser su nieta y el más pequeño de los homenajes que puedo hacerle a la figura que ustedes representan para mí.

A la familia que me llevo de esta universidad y que sin ella sé que hoy esto no sería una realidad; lastres, esto es tan mío como vuestro.

Pero sobre todo quiero darles las gracias a mis padres. Que ahora seamos colegas está a la cola de las cosas en las que sueño con parecerme a ustedes. Gracias por todo el aliento, por cada vez que me ayudaron a levantarme, por creer en mí cuando yo no lo hacía y por estar siempre a mi lado. Por todos los sacrificios que han hecho por mí y por los que desconozco. Ojalá estén la mitad de orgullosos de mí de lo que lo estoy yo de ustedes.

Índice de contenido

Capítulo 1: Introducción.....	8
Capítulo 2: Objetivos.....	12
Capítulo 3: Estado de la cuestión	14
3.1 Contaminantes emergentes.....	14
3.2 Tratamiento de aguas en el ámbito industrial	15
3.2.1 Tratamientos químicos.....	16
3.2.2 Tratamientos biológicos	24
3.2.3 Tratamientos físicos	28
Capítulo 4: Revisión y estudio bibliográfico	31
4.1 Eliminación de contaminantes emergentes del medio ambiente por adsorción	31
4.2 Tipos de adsorbentes usados para eliminar contaminantes emergentes	32
4.2.1 carbón activado.....	32
4.2.2 Biocarbón modificado	33
4.2.3 Nanotubos de carbono.....	34
4.2.4 Grafeno.....	34
4.2.5 Adsorbentes basados en arcilla y minerales.	35
4.2.6 Carbones mesoporosos y resinas fenólicas.....	35
4.3 Efectos e impactos estudiados en la revisión	35
4.3.1 Efecto del pH de la disolución en la adsorción.....	35
4.3.2 Isotermas de adsorción observadas.....	40
4.3.3. Cinéticas de adsorción.....	48
4.3.4 Estudio termodinámico	53
4.3.5 Estudio del acondicionamiento de la biomasa y su efecto en su eficiencia	55
Capítulo 5: Conclusiones	65
Referencias.....	68

Índice de tablas

Tabla 1. Ventajas y limitaciones de varios tratamientos para la eliminación de CE.....	16
Tabla 2. Parámetros de equilibrio para los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson para la adsorción de diclofenaco con carbón activado a temperatura experimental de 298, 308 y 318K. (Fuente: “Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling”).....	42
Tabla 3. Parámetros isotérmicos para el proceso de adsorción de paracetamol en biocarbón esférico y no esférico. (Fuente: “innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism”).....	44
Tabla 4. Datos del modelo isotérmico de eliminación de diclofenaco por MSPB-HPO. (Fuente: “Modified biochar from Moringa seed powder for the removal”).....	48
Tabla 5. Parámetros cinéticos de adsorción y datos de eliminación de diclofenaco mediante BSPB-HPO (Fuente: “(Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibrán Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019)”).....	52
Tabla 6. Parámetros termodinámicos para la adsorción de paracetamol en biocarbón esférico y no esférico. (Fuente: “Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism”).....	54
Tabla 7. Comparación de la eficiencia de adsorción de diclofenaco por varios reactivos de activación. (Condiciones: dosis de biocarbón: 0,05g, concentración de diclofenaco: 10 mg/g, volumen de disolución de diclofenaco: 8 ml) (Fuente: “(Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019)”).....	62
Tabla 8. Principales parámetros observados en el estudio de la adsorción de diclofenaco por diferentes adsorbentes.....	63

Índice de ilustraciones

Ilustración 1. Efecto del pH de la solución en la eficiencia de la eliminación del diclofenaco. (Fuente: "Magnetite activated carbon/chitosan composite from biomass for removal of diclofenac in aqueous solution").....	37
Ilustración 2. Efecto del pH de la solución. (Fuente: "Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism")	38
Ilustración 3. Efecto del pH en la adsorción de diclofenaco (40 mg/ L) por MSPB-HPO (0.4 g/L). (Fuente: "Modified biochar from Moringa seed powder for the removal of diclofenac from aqueous solution")	40
Ilustración 4. Isotermas de adsorción de diclofenaco con carbón activado a temperaturas de 298, 308 y 318K. ($C_0= 10-1500$ mg/l a pH natural; $C_{\text{carbón}}= 12,5$ g/l; 24h tiempo de contacto) (Fuente: "Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling")	41
Ilustración 5.. Ajustes lineales para los modelos isotérmicos de adsorción de diclofenaco con biocarbón. A) Langmuir. B) Freundlich. C) Temkin. (Fuente: "Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac").....	46
Ilustración 6. Comparativa de adsorción de diclofenaco (10-40 mg/g) por la MSPB y la MSPB -HPO (g/l) y la modelización de los datos de isotermas de adsorción de diclofenaco (2.5-100 mg/l) por MSPB-HPO (0.4 g/l) (Fuente: "Modified biochar from Moringa seed powder for the removal").....	48
Ilustración 7. Comparación de la capacidad de adsorción a lo largo del tiempo en entre el biocarbón activado (A-BC), biocarbón no activado (U-BC) y biocarbón activado comercial (C-AC) (Fuente: "Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac").....	49
Ilustración 8. La cinética se ajusta a la adsorción de diclofenaco en el biocarbón a 25°. A) Modelo pseudo-primero. B) Modelo pseudo-segundo. (Fuente: "Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac").....	50
Ilustración 9. Modelado de datos cinéticos de adsorción de diclofenaco (40 mg/l) por MSPB-HPO (0,4 g/l) (Fuente: 2(Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibrán Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019))	51
Ilustración 10. Modelo de difusión intraparticular. (Fuente: "(Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibrán Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019)")	53
Ilustración 11. Parámetros termodinámicos en el proceso de adsorción de diclofenaco con carbón activado. (Fuente: "Diclofenac removal from water by adsorption using	

activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling”)	53
Ilustración 12. Análisis del espectrómetro de infrarrojos con la transformada de Fourier (FTIR) (Fuente: “(Yoong, Yee How, 2020)”)	56
Ilustración 13. Eliminación de diclofenaco por RHAC, MCS y MACCS. (Fuente: “(Yoong, Yee How, 2020)”)	57
Ilustración 14. Influencia de la temperatura de pirólisis en la preparación de biocarbón. En azul la evolución del rendimiento (yield) y en rojo la cantidad de yodo (iodine value). (Fuente: “(Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019)”)	59
Ilustración 15. Influencia del lodo (sludge) y la proporción de hojas (leaf) en la preparación de biocarbón. En azul la evolución del rendimiento (yield) y en rojo la cantidad de yodo (iodine value). (Fuente: “(Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019)”)	60
Ilustración 16. Influencia del tiempo de pirólisis en la producción del biocarbón. En azul la evolución del rendimiento (yield) y en rojo la cantidad de yodo (iodine value) (Fuente: “(Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019)”)	61

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

Capítulo 1: Introducción

El agua es esencial para la vida, sin embargo, pese a ser uno de los recursos más abundantes de la tierra, también es de los más amenazados. El agua dulce potable es escasa y sus depósitos se han visto profundamente afectados por la contaminación y su posterior descuido por parte del ser humano. En Europa, los recursos hídricos renovables per cápita se redujeron en un 24% entre las décadas de los 60 y 2010, con el consecuente impacto en varias especies y ecosistemas.

De acuerdo con la Evaluación de las aguas europeas en 2018 (AEMA, 2018): “la responsabilidad principal de la mala calidad química de las aguas superficiales reside en la deposición atmosférica y en las descargas y vertidos de los efluentes de las ciudades y plantas de tratamientos de aguas residuales.” Estas últimas son una gran fuente de contaminación para el agua, debido a que numerosos químicos industriales y de uso domésticos son depositados en el sistema de alcantarillado y de ahí van a las plantas de tratamiento donde, si no son eliminados correctamente, acabarían siendo depositados en aguas residuales. El impacto de estas deposiciones se ha visto disminuido a lo largo del tiempo debido a las mejoras en la calidad de los tratamientos de aguas, pero por otro lado han aparecido nuevos retos conforme son descubiertos nuevos contaminantes.

La comisión europea creó una comitiva para tratar el tema de agua con la intención de mejorar y mantenerla dentro de un estatus químico óptimo, tanto superficial como en aguas subterráneas, por medio del establecimiento de límites para ciertos contaminantes, llamados sustancias prioritarias, los cuales no pueden exceder los límites del Estándar de Calidad Medioambiental (EQS) de la Directiva, 2013/39/EU. Estos contaminantes pueden causar daños al medio acuático, tanto por vía cutánea como por una toxicidad crónica o su acumulación en la cadena alimenticia, y como consecuencia en la salud de ser humano. Esta comisión también lidera la creación de una lista de vigilancia de determinadas sustancias, llamadas contaminantes de interés emergente, los cuales actualmente no son continuamente monitorizados pero que podrían suponer un riesgo significativo debido a sus efectos potencialmente toxicológicos al manifestarse

en superficies acuáticas. El impacto que estos compuestos pueden tener en el medio ambiente y en los humanos es aún una incógnita.

De cualquier forma, la exposición constante y a largo plazo a estos poseen un efecto crónico ya demostrado en algunos estudios, con lo cual la idea del listado es para tenerlos bajo supervisión. La lista original incluía: “dos fármacos, el diclofenaco y la hormona sintética 17 α -ethinyloestradiol (EE2), una serie de hormonas naturales (17 β estradiol (E2) y estrona (E1)), antibióticos (azitromicina, claritromicina y eritromicina), pesticidas (metiocarb, oxadiazon, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidina, acetamiprid y trialato), filtros ultravioletas (2-etilhexil-4-metoxicinamato) y algún antioxidante (2,6-ditert-butil-4-metilfenol)”. Esta lista ha sido revisada y actualizada en 2018 y se añadieron sustancias como el insecticida mataflumizona y los antibióticos amoxicilina y ciprofloxacina. (Europea, 2013)

Más adelante, una actualización de esta lista llevó a la eliminación de cuatro sustancias, debido a que se consideró que existían suficientes datos de vigilancia para ellos (trilato, oxadiazon, 2,6-ditert-butil-4-metilfenol y diclofenaco).

Muchos de estos contaminantes de interés emergente han sido encontrados en masas de agua en proporciones de concentración de hasta 1 mg/L, lo que se conoce como microcontaminates. Estos, pese a que se localizan en concentraciones generalmente muy bajas e inferiores a las tasas que causan toxicidad directa, pueden tener un impacto a largo plazo mucho mayor de lo que se pensaba inicialmente. Incluso llegando a ser potencialmente cancerígenos o tóxicos, persistentes o con tendencia a la bioacumulación, en especial cuando llegan a los efluentes de las plantas de tratamientos de aguas residuales, donde se transforman o permanecen iguales y, en muchos casos, acaban en aguas superficiales tras la descarga postratamiento.

En los últimos años se han investigado una gran variedad de tecnologías de tratamiento físico-químico y biológico para la eliminación de estos contaminantes emergentes. Sin embargo, debido a que resultan ineficientes por sí solos, se ha estudiado la creación de sistemas híbridos que combinen estos diferentes tipos de tratamientos, para conseguir una eliminación rápida y eco sostenible de los contaminantes emergentes de las aguas residuales. (Kiran Dhangar, Manish Kumar, 18 junio 2020)

El presente trabajo se centra en estudiar las principales técnicas que se emplean para la eliminación de contaminantes emergentes en general, y más concretamente, para la eliminación del diclofenaco, un antiinflamatorio no esteroideo presente en numerosos fármacos para reducir la inflamación y para tratar el dolor, el cual se encuentra presente en algunos efluentes acuosos. Se tratará el proceso de eliminación centrándose en el proceso de bioadsorción, comprando diferentes bioadsorbentes utilizados y buscando el proceso que mejor resultados de en las condiciones de operación más óptimas.

CAPÍTULO 2:

OBJETIVOS

Capítulo 2: Objetivos

Inicialmente se establecieron los objetivos que están recogidos en el plan de trabajo que se realizó al presentar la propuesta del trabajo de fin de carrera, los cuales se enuncian a continuación:

- Preparar y acondicionar la biomasa a emplear como adsorbente.
- Diseñar mediante Taguchi el número de experimentos a realizar.
- Determinar las condiciones óptimas de trabajo.
- Estudiar la cinética del proceso.
- Ajustar las isotermas de adsorción a diferentes modelos.

Dada la situación sanitaria excepcional que ha estado presente durante los meses en los que teníamos que desarrollar el plan de trabajo previsto, y ante la imposibilidad de desarrollar la parte experimental del trabajo, se ha tenido que reconducir los objetivos, quedando estos de la siguiente manera:

- Revisar los principales métodos de eliminación de contaminantes emergentes en efluentes acuosos
- Estudiar las técnicas de eliminación para el diclofenaco en efluentes acuosos
- Extraer las conclusiones más relevantes relacionadas con la temática estudiada

CAPÍTULO 3:

ESTADO DE LA

CUESTIÓN

Capítulo 3: Estado de la cuestión

3.1 Contaminantes emergentes

Un contaminante emergente es un compuesto no regulado que se no se encuentra en los programas comunes de monitorización medioambiental y para los cuales solo hay un limitado conocimiento, pero que tiene el potencial de causar efectos adversos en el ecosistema. (López-Doval, J.C., Montagner, C-C., de Albuquerque, AF., Mochini-Carlos V, V., Umbuzeiro, G., Pompeo, M.,, 2017)

Los contaminantes emergentes incluyen ingredientes farmacéuticos activos (APIS: active pharmaceutical ingredients) o compuestos biológicos, algunos de ellos siendo descubiertos recientemente, pero usados ampliamente debido a su eficacia. Sauv e y sus colegas defendían que: “el poder analítico de instrumentación y las técnicas para detectar y cuantificar contaminantes emergentes ha mejorado significativamente en las últimas dos décadas, permitiendo el descubrimiento de más contaminantes emergentes.” (Sauv e, S., Desrosiers, M.,, 2014)

Debido al amplio número de APIs presentes en los cuerpos de agua afectados por los efluentes de las plantas de tratamientos de agua, así como también los desechos hospitalarios, han hecho que decidir qué APIs monitorizar prioritariamente, sea un desafío. Es más probable que se encuentren APIs en una muestra de agua que en la fracción de sedimentos y aire, debido a que el agua posee una alta polaridad y una volatibilidad escasa. (Crane, 2006)

En la idealidad, las concentraciones previstas ofrecen una forma muy aceptada de identificar contaminantes de alta prioridad para su control, rastreo y monitoreo en los ecosistemas, junto con los datos de exposición, persistencia, bioacumulación y toxicidad.

No obstante, mucha de esta información es escasa en lo referido a contaminantes emergentes. Una exposición prolongada y permanente a los contaminantes API en reservas acuáticas, puede tener efectos en organismos no objetivo, como por ejemplo la alteración homeostática en los organismos acuáticos expuestos, un aumento de la toxicidad y el desarrollo de resistencia a los medicamentos en microorganismos debido a la exposición constante a concentraciones bajas. (Agunbiade, F.O., Moodley, B., 2014)

Como se ha encontrado que los rastros de antibióticos en el agua indican una resistencia a los antibacterianos, puede valer la pena investigar la resistencia a los antirretrovirales debido a los medicamentos antirretrovirales localizados en el agua. (Sauvé, S., Desrosiers, M., 2014)

Los efectos de los fármacos en el medioambiente pueden no ser evidentes si no tenemos un cómputo considerable, sin embargo, hay una certeza clara en lo que se refiere al crecimiento de la cantidad de efectos adversos que aparecen en animales acuáticos expuestos a algunos medicamentos. (Klatte, 2017)

Sin embargo, el efecto de una mezcla diversa de contaminantes farmacéuticos en el agua puede producir un efecto negativo muy relevante en comparación con un único contaminante farmacéutico. Los medicamentos antidepresivos y del sistema nervioso central también pueden estar relacionados con trastornos neuroconductuales en animales acuáticos, con informes de comportamiento demostrando conductas menos agresivas en depredadores y menos defensa de sus nidos por parte de los peces expuestos.

Algunos peces expuestos a productos farmacéuticos fueron sometidos a exámenes morfológicos que pusieron de manifiesto anomalías como un aumento considerable en el tamaño de sus hígados, una observación la cual puede estar justificada con el hecho de que la mayoría de los medicamentos causan daños hepáticos y poseen una alta hepatotoxicidad incluso en su aplicación en humanos. (Cornelius Rimayi, David Odusanya, Jana M. Weiss, Jacob de Boer, Luke Chimuka, 2018)

3.2 Tratamiento de aguas en el ámbito industrial

Los procesos de tratamiento deben de ser correctamente evaluados en vista de su viabilidad económica, ambiental y social, por lo que su selección y aplicación está condicionado por la concientización respecto al uso de los recursos y de la energía por parte de estos y, sobre todo, por las cargas ambientales adicionales que suponen y el constante esfuerzo de que la solución del problema inicial no dé lugar a otros problemas ambientales. (Joana F.J.R. Pesqueira, M. Fernando R. Pereira, Adrian M.T. Silva, 2020). Las ventajas e inconvenientes de diversos de estos tratamientos se recogen en la tabla 1. (Kiran Dhangar, Manish Kumar, 18 junio 2020)

Table 1
Advantages and limitations of various available treatment process for ECs removal.

Treatment Process	Advantages	Limitations
Physical Treatment Process		
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> range of materials are available as an effective adsorbents as per the targeted contaminants Effective in removal of wide range of ECs Waste materials can be used as an adsorbents 	<ul style="list-style-type: none"> Disposal issues for the concentrated (solid) phase of contaminants Presence of organic matter or suspended particles affects the performance of the adsorbents
Micro/Ultra Filtration	<ul style="list-style-type: none"> Effective for pathogen removal Mainly suitable for removal of heavy metals 	<ul style="list-style-type: none"> Due to higher porous size, partially effective for ECs removal High operational cost
Nano-Filtration	<ul style="list-style-type: none"> Effective for wastewater and saline water treatments Pesticides and dyes can be removed 	<ul style="list-style-type: none"> High energy requirement, membrane fouling and disposal of discarded materials
9, Reverse osmosis	<ul style="list-style-type: none"> Effective for wastewater and saline water treatments Effective in removal of PPCPs and EDCs 	<ul style="list-style-type: none"> Less effective in removal of pharmaceuticals High energy requirement, membrane fouling and disposal of discarded materials Treated water can be of corrosive nature Less effective in removal of pharmaceuticals
Biological Treatment Process		
Activated Sludge	<ul style="list-style-type: none"> Less capital and operational cost comparative to chemical treatments Environmental friendly treatment 	<ul style="list-style-type: none"> Less effective to remove beta blockers and pharmaceuticals Unsuitable when COD load is higher (>4000 mg L⁻¹).
Trickling filters (Biofilm Reactor)	<ul style="list-style-type: none"> Low energy demands and cost effective Environmental friendly treatment 	<ul style="list-style-type: none"> Less performance than activated sludge process Need adaptations for removing large varieties of ECs
Biological activated carbon	<ul style="list-style-type: none"> Effective for several ECs removal from wastewaters Removes discarded by-products by ozonation or disinfection Do not generate toxic products 	<ul style="list-style-type: none"> High operational and maintenance cost Generates high sludge causing disposal issues Difficult to regenerate High sludge processing cost adds on total process cost
Constructed Wetlands	<ul style="list-style-type: none"> Low energy demands and cost effective Highly effective to remove pathogens, pesticides, PCPs and estrogens. 	<ul style="list-style-type: none"> More sediment formation causes solid entrapment and clogging problems Causes chemical precipitation and growth of biofilms Depends on seasons and requires large area and time
Algal Ponds/Reactors	<ul style="list-style-type: none"> Recovered biomass can be used for fertilizer purpose Supplies high quality effluent having negligible acute toxicity risk due to ECs 	<ul style="list-style-type: none"> Less effective in cold seasons Less effective for EDCs degradation
Microbial Bioreactor	<ul style="list-style-type: none"> High removal efficiency for ECs and biocalcitrants Less foot print 	<ul style="list-style-type: none"> Higher energy requirements and membrane fouling Roughness of membrane and needs high aeration cost Less effective in removal of pharmaceuticals
Chemical Treatment Process		
Coagulation	<ul style="list-style-type: none"> Reduces turbidity due to suspended particles Increases sedimentation rate 	<ul style="list-style-type: none"> Not efficient in removal of micropollutants High sludge production
Ozonation	<ul style="list-style-type: none"> Presence of H₂O₂ causes high removal of ECs Disinfection and sterilization by some of the oxidants 	<ul style="list-style-type: none"> Higher energy requirements Oxidative-byproduct formation Radical scavengers may interfere during the process
Advanced Oxidation Processes	<ul style="list-style-type: none"> High removal efficiency for wide range of ECs including PPCPs, pesticides and ECs Degrades the contaminants within short duration 	<ul style="list-style-type: none"> High energy requirements, operational and maintenance cost Toxic disinfection by-products are formed Radical scavengers may interfere during the process
Sonochemical	<ul style="list-style-type: none"> Effective for complete degradation and mineralisation of the ECs Degrades the contaminants within short duration 	<ul style="list-style-type: none"> Size of bubbles and OH• radicals affects the process Achieving optimum ultrasonic frequency to correlate all the parameters is difficult
Fenton and Photo-Fenton Photocatalysis (TiO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> Effective for degrading and mineralising the ECs UV light can be avoided by using sunlight Degrades persistent organic pollutants Use of catalyst enhances the reaction rate TiO₂ catalyst has low cost, chemical stability and easy recovery. 	<ul style="list-style-type: none"> Reduction of OH• radicals affects formation of chloro and sulphato-Fe(III) complexes in the presence of chloride and sulphate ions causes Large volume of wastewater is difficult to treat Artificial UV lamps and electricity enhances the process total cost Photocatalytic particles in slurry suspension are difficult to separate and reuse

Tabla 1. Ventajas y limitaciones de varios tratamientos para la eliminación de CE

3.2.1 Tratamientos químicos

Los tratamientos químicos tienen como principal objetivo convertir los contaminantes en compuestos menos perjudiciales o, en su lugar, hacerlos más biodegradables, ya sea mineralizándolos completamente o bien convirtiéndolos en moléculas inorgánicas como el agua, el dióxido de carbono y el nitrógeno. Para conseguir este objetivo se utilizan varios agentes químicos (ozono, peróxido de hidrógeno, cloro, etc.), óxidos metálicos y catalizadores basados en metales; y también diversas fuentes de energía como la

radiación solar, la ultravioleta y la corriente eléctrica. (Kiran Dhangar, Manish Kumar, 18 junio 2020). Los tratamientos químicos se componen de los procesos avanzados de oxidación, los cuales van desde los más convencionales hasta algunos más innovadores y avanzados.

3.2.1.1 Procesos avanzados de oxidación

Cómo se expuso anteriormente, estas tecnologías incluyen una serie de diferentes procesos como $O_3 + H_2O$, $UV + H_2O_2$, $UV + O_3$, $O_3 + TiO_2$, $UV + O_3 + H_2O$, la reacción Fenton y la foto-Fenton. Además, existen una serie de procesos no convencionales como la oxidación con aire húmedo y la oxidación húmeda con peróxido.

La oxidación química es una tecnología muy conocida y eficiente en la eliminación de olores, color, compuestos orgánicos e incluso inorgánicos en aguas producidas, las cuales son compuestas por el agua residual que se genera al desplazar el agua de los depósitos subterráneos a la superficie en procesos de extracción de petróleo o gas.

La mayoría de los procesos avanzados de oxidación comparten un objetivo común: generar radicales oxidantes poderosos, principalmente el hidroxilo, con un potencial en torno a los 2.8 V, que resulta más efectivo que el ozono, el peróxido de hidrogeno, el cloro o el oxígeno, y que a su vez también tiene la ventaja de que reacciona rápida y no selectivamente con casi todos los compuestos orgánicos ricos en electrones. Los radicales hidroxilos rompen las moléculas orgánicas de gran peso que están disueltas en moléculas más pequeñas y son capaces de mineralizarlas completamente. (Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Espulgas, S., 2004)

Cuando este objetivo no se logra, las moléculas más pequeñas todavía pueden ser eliminadas fácilmente, por ejemplo, por un proceso biológico u otro proceso químico, como la adsorción con carbón activado. Además, los procesos de oxidación han sido utilizados exitosamente para reducir las concentraciones de compuestos orgánicos tóxicos que a su vez también inhibían procesos de tratamiento biológico. (Dores, R., Hussain, A., Katebah, M., Adham, S., 2012)

Los procesos de oxidación pueden ser clasificados en heterogéneos u homogéneos, de acuerdo con la presencia o ausencia de luz. (Domènech, X., Jardim, W.F., Litter, M.I., 2004)

Como se comentó anteriormente, una de las mayores ventajas de este proceso es la completa mineralización de los compuestos, a diferencia de los tratamientos corrientes de aguas como la flotación y la adsorción con carbón activado, los cuales son procesos de separación física no destructivos pero que presentan el gran inconveniente de que transfieren los contaminantes a otras fases, produciendo así residuos más concentrados. Otra gran ventaja de este proceso es que el tiempo que requiere puede ser muy corto, dependiendo siempre de las características del agua. Específicamente, la oxidación catalítica con aire húmedo presenta una clara ventaja en la eliminación de contaminantes orgánicos frente a otras tecnologías. Es capaz de tratar una alta entrada de carga (>50000 mg/L) con diferentes compuestos orgánicos, obteniendo una conversión mayor del 99%. El único reactante necesario es el aire y no genera subproductos, opera a presiones y temperaturas moderadas y posee una vida de catálisis de más de 2 años. (Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z.,, 1993)

Generalmente, la aplicación de estos procesos se limita a aguas residuales con una demanda química de oxígeno (DQO) entre los 5 g/l, debido a que una mayor demanda exigiría un consumo elevado de reactivos. Por lo tanto, para el tratamiento de aguas residuales con una alta carga orgánica, las operaciones de pretratamiento como la dilución, la coagulación y la floculación, entre otras, son indispensables para conseguir una carga inicial óptima para ejecutar este proceso. Un uso optimizado de los reactivos y de la energía, así como la minimización del tiempo de reacción, son factores fundamentales a la hora de tener en cuenta el tratamiento a utilizar. (S. Jiménez, M.M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras, 2017)

3.2.1.2 H₂O₂ y H₂O₂ /UV

El peróxido de hidrógeno, H₂O₂, es un fuerte oxidante que puede actuar directamente con compuestos orgánicos, llegando a ser incluso más efectivo cuando se usa en combinación con otra energía u otros reactantes, siendo capaz de disociarse en el radical hidroxilo, que actuará como agente oxidante, por ejemplo, bajo radiaciones UV por debajo de los 300 nm. Las ventajas del uso de esta combinación radican en las propiedades del agua, ya que el peróxido es muy soluble en ella, no existe limitación de transferencia de masa, es una fuente activa de

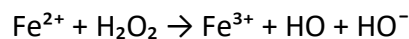
radicales HO⁻ y que no requiere de un tratamiento de separación posterior al tratamiento. (Litter, 2005)

En el año 2003 se estudió la aplicación del H₂O₂/UV en el pulido de aguas residuales oleosas de una planta productora de lubricantes. El uso de una concentración elevada de peróxido dio lugar a la eliminación de la mayoría de los contaminantes detectados en el agua. Sin embargo, el valor inicial de la DQO fue reducido a un 40%, pasando a ser de 9000 mg/l. La justificación de esta disminución podría ser por la formación de ácidos orgánicos, que se generan tras la descomposición de los contaminantes. (Philippopoulos, C.J., Pouloupoulos, S.G. , 2003)

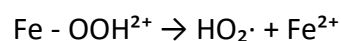
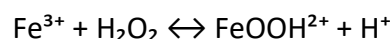
También se observó que a altas concentraciones de H₂O₂ mayor es la media de la degradación de contaminantes, hasta un valor máximo, a partir del cual la concentración de H₂O₂ empieza a ser demasiado alta. Se ha atribuido esta disminución del rendimiento del proceso a que los radicales hidroxilo del agua empiezan a reaccionar con el exceso de H₂O₂. (Lopez, J.L, Garc, F.S, Capparelli, A.L., Oliveros, E., Hashem, T.M., Braun, A.M., 2000) (S. Jiménez, M.M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras, 2017)

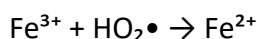
3.2.1.3 Proceso Fenton y foto-Fenton

La reacción Fenton clásica es una combinación acuática de peróxido de hidrógeno, H₂O₂, e iones de hierro, Fe²⁺, en un medio ácido (el pH óptimo en un proceso Fenton es 3), el cual lleva a cabo la descomposición del H₂O₂ en iones hidroxilo y el radical hidroxilo, todo ello mientras el Fe²⁺ se oxida a Fe³⁺, siguiendo esta ecuación (Bossmann, S.H., Oliveros. E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Braun, A.M. , 1998) :



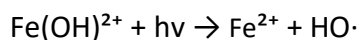
El Fe (III) también se puede combinar con el peróxido de hidrógeno para dar lugar a reacciones similares a la Fenton (Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J.A., Domènech, X., Peral, J.):





El proceso Fenton y sus diversas variables se utilizan principalmente por su eficacia con relación a los costos y su procesamiento bajo una radiación solar normal. Algunos compuestos orgánicos recalcitrantes aún persisten en la masa acuosa aun después del tratamiento biológico. Los procesos de oxidación avanzados como estos se implementan para disminuir la concentración contaminante orgánicos. El proceso Fenton sirve para reducir la demanda química de oxígeno de los productos que han sido pretratados biológicamente en aguas residuales en tasas de hasta un 63%. Algunos procesos cinéticos utilizados indicaron que esta degradación es llevada a cabo en dos etapas: primero rápidamente, donde los componentes aromáticos se transforman en ácidos, y luego siendo degradados lentamente en la segunda etapa. (Brink, A., Sheridan, C.M., Harding, K.G., 2017)

Los reactivos del Fenton poseen un efecto inmediato en el tratamiento de efluentes, mientras que en el proceso foto-Fenton, pese al uso de fotones, posee un efecto ligeramente tardío. Sin embargo, este último proceso tiene una recompensa desde el punto de vista práctico, gracias a la foto reducción del Fe^{3+} . (Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J.A., Domènech, X., Peral, J.)



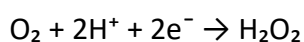
Un estudio comparó los procesos de Fenton y el foto-Fenton y encontró que este último tiene una mejor capacidad de eliminación en los compuestos orgánicos halogenados. La eliminación de estas sustancias dependía en mayor medida de la concentración de peróxido de hidrógeno. El proceso de foto-Fenton exige una un menor consumo de productos químicos que en el proceso Fenton, lo cual lo hace más eficiente en materia de sostenibilidad en los procesos de oxidación avanzados. (Ribeiro, J.P., Marques, C.C., Portugal, I., Nunes, M.I.,, 2020)

El proceso de foto-Fenton solar también resultó mostrar una gran eficiencia eliminando polifenoles y el carbono orgánico disuelto. También tiene una gran eficiencia en la regeneración de iones ferrosos, lo cual consigue que este método consiga reducir la concentración del carbono orgánico disuelto hasta el 90%. Este proceso utiliza el mecanismo de la fotocatalisis para recuperar los iones ferrosos. Un

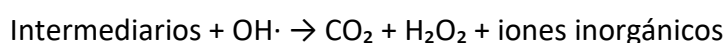
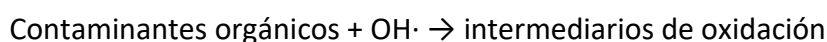
estudio anterior ya propuso el “uso de $ZnAl_2O_4/BiPO_4$ como fotocatalizador heterogéneo para la purificación de las aguas residuales.” Este mismo estudio determinó que “los productos reutilizables y altamente fotocatalizadores estables pueden mejorar el uso del proceso foto-Fenton en el tratamiento de aguas residuales.” (Lucas, M.S., Peres, J.A., Amor, C., Prieto-Rodríguez, L., Maldonado, M.I., Malato, S., 2012)

3.2.1.4 Proceso electro-Fenton

Otra variable del proceso Fenton que se ha utilizado recientemente para el tratamiento de efluentes es el denominado electro-Fenton, cuya premisa es la generación de H_2O_2 por reducción de oxígeno en el cátodo, generalmente compuesto por materiales carbonosos y el H_2O_2 reacciona con cantidades catalíticas de Fe^{2+} para producir radicales hidroxilos en la solución. (Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009)



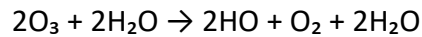
Ese producto de $OH\cdot$ reacciona rápidamente con los compuestos orgánicos y los oxida mediante la siguiente reacción:



Este proceso es superior al Fenton convencional debido a que genera H_2O_2 continuamente gracias a la electricidad y también regenera el Fe^{2+} con la reducción de Fe^{3+} en el cátodo. Usando el proceso de electro-Fenton se consigue una alta reducción en la cantidad de carbono orgánico total (COT). La eficiencia de este proceso depende de la utilización del proceso anódico óptimo y de un aumento de la densidad de corriente eléctrica usando el cátodo adecuado. (Klidi, N., Proietto, F., Vicari, F., Galia, A., Ammar, S., Gadri, A., Scialdone, O., 2019) (Mandeep, Hao Liu, Jianfei Luo, Pratyosh Shukla)

3.2.1.5 Ozono (O₃)

En un proceso de ozonización ocurren tanto reacciones directas como indirectas de oxidación; el O₃ puede reaccionar lenta y directamente con un sustrato orgánico debido a su alto potencial de reducción. También puede ser caracterizado como un proceso avanzado de oxidación cuando se descompone para generar radicales hidroxilos (Bolton, J.R, Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. , 1996):



La combinación del ozono con el peróxido de hidrogeno, radiación ultravioleta o con ultrasonidos mejora la eficiencia de la degradación de los contaminantes.

La mayor desventaja del uso del O₃ en los tratamientos de aguas residuales es su coste; el ozono es un oxidante costoso debido a que necesita energía para regenerarse. (Bolton, J.R, Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. , 1996) Además, la eficiencia del O₃ depende de la transferencia de masa líquido-gaseosa, la cual es obstaculizada por la baja solubilidad del ozono en soluciones acuosas, y aun menor en disoluciones salinas. (Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004). En el caso particular del tratamiento de aguas, aparece un inconveniente debido a la posible formación de espuma por el burbujeo del gas dentro del efluente líquido que puede contener surfactantes naturales o artificiales.

Se ha propuesto el uso del ozono en el tratamiento de aguas para poder degradar compuestos orgánicos solubles en ella. El proceso da lugar a un efluente de agua que podría ser usado tanto como agua potable como para agua para regadíos o incluso sería posible depositarla en aguas navegables de forma segura. (Klasson, K.T., Tsouris, C., Jones, S.A., Dinsmore, M.D., Walker, A.B., Paoli, D.W., Robinson, S.M. , 2002)

3.2.1.6 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso en el que dos fases están siempre presentes: sólida y líquida. La fase sólida se encarga de funcionar como catalizador, normalmente se trata de un semiconductor (CdS, TiO₂, ZnO, WO₃, etc.) Cuando el semiconductor es iluminado por una luz cuya energía es mayor que el salto de banda, un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando

con ello un hueco positivo en su lugar en la banda de valencia y a su vez dejando también un electrón extra en la banda de conducción. El hueco resultante tiene un gran potencial de oxidación para atacar a las especies orgánicas directamente cuando son absorbidas a la superficie, o indirectamente por la generación de hidroxilo y radicales de superóxido de agua, cuya formación se ve favorecida por la interacción de los agujeros con el agua y el oxígeno presentes en soluciones acuosas. (Serpone, 1997)

En el caso particular del TiO_2 , uno de los fotocatalizadores más utilizados, absorbe la radiación de la luz ultravioleta cercana ($\lambda < 387 \text{ nm}$), lo cual permite el uso de la luz del sol para generar los pares de electrones y protones necesarios para el proceso. (Goslich, R., Dillert, R., Bahnemann, D., 1997)

Se ha estudiado el uso de esta técnica en las aguas producidas por los yacimientos petrolíferos, usando TiO_2/UV junto con H_2O_2 . Se ha encontrado una reducción en la concentración de componentes determinados. El uso del peróxido de hidrógeno era prescindible, indeseable de hecho, debido a sus efectos corrosivos sobre las sustancias catalíticas. Por ejemplo, en la degradación del MTBE (eter metil ter-butílico), se ha llegado a obtener hasta un 80% en su tasa de eliminación usando este proceso con un fotocatalizador de $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{Ag}$. (Bessa, E., Sant'Anna, G.L., Dezotti, M., 2001)

3.2.1.7 Oxidación del aire húmedo y la oxidación del agua supercrítica

La oxidación de aire húmedo ocasiona la oxidación de los contaminantes bajo condiciones de altas presiones (10^6 - $2.2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) y temperaturas (150 - 370 °C). A través de reacciones de oxígeno disuelto conllevan a la generación de radicales hidroxilo. La eficiencia de esta técnica puede ser mejorada por la adición de catalizadores homogéneos (como sales de Cu^{2+}) y heterogéneos (MnO_2 , CuO , Fe_2O_3 , etc.).

La oxidación del agua supercrítica incluye la oxidación homogénea por encima del punto crítico del agua (347 °C y 22.12 MPa). Este proceso resulta un buen solvente para las sustancias orgánicas y es completamente miscible con gases como el oxígeno y el dióxido de carbono. Así, esta oxidación ocurre en una fase simple y

homogénea que tiene lugar rápidamente sin limitación de transferencia de masa interfases. Esta técnica posee la gran ventaja de que obtiene resultados rápidos, pero con la consecuencia de que supone un alto coste operacional debido a su alta demanda energética. (S. Jiménez, M.M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras, 2017)

3.2.2 Tratamientos biológicos

Los tratamientos más utilizados para la eliminación de contaminantes emergentes son tecnologías de tratamiento biológicas, las cuales utilizan mecanismos de biodegradación. En estos, microorganismos como bacterias, hongos y algas degradan a moléculas de alto peso molecular hasta convertirlas en moléculas más pequeñas (García-Rodríguez, A., Matamoros, V., Fontàs, C., Salvadó, V., 2014) o bien las biomineralizan hasta convertirlas en moléculas inorgánicas más sencillas como el dióxido de carbono y el agua. Normalmente, durante la degradación, los microorganismos utilizan compuestos orgánicos para su crecimiento celular, pero la naturaleza tóxica de los contaminantes emergentes inhibe la biodegradación y se resiste al ataque microbiano.

Ante estos escenarios es cuando el microorganismo lleva a cabo otro metabolismo llamado co-metabolismo, donde requiere de sustratos de crecimiento adicionales para que funcionen como fuente de aceptadores de electrones, tales como el nitrógeno o el fosfato. (Ngoc Han Tran, Taro Urase, Huu Hao Ngo, Jiangyong Hu, Say Leong Ong, 2013) En general, los tratamientos biológicos se clasifican como tratamientos convencionales y no convencionales, cuya clasificación depende principalmente de las características de las aguas residuales.

3.2.2.1 Tratamientos biológicos convencionales

La transformación biológica y la mineralización son los procesos más dominantes de eliminación en los tratamientos convencionales de aguas residuales. Los procesos convencionales incluyen el proceso de iodo activado, filtros de goteo, reactores de biopelícula de lecho móvil, nitrificación, tratamientos a base de microalgas y hongos activados biológicamente con carbono, y algunos otros tratamientos microbiológicos aeróbicos/anaeróbicos/facultativos. Las ventajas y limitaciones de estos tratamientos se contemplan en la tabla 1.

Los tratamientos a base de hongos y microalgas han registrado una eliminación altamente efectiva de los contaminantes emergentes, sobre todo por el mecanismo de fitorremediación y degradación. (García-Rodríguez, A., Matamoros, V., Fontàs, C., Salvadó, V., 2014) Estos reportaron unos datos de eliminación entre el 95-100% de muchos de los contaminantes estudiados. Es por ello por lo que se deben realizar más estudios detallados que busquen una combinación de estos procesos con otros biológicos activos para mejorar la eliminación de las sustancias contaminantes. Los tratamientos biológicos activos ejercen la función de biodegradación y adsorción simultáneamente (Daniel Gerrity, Sujanie Gamage, Janie C. Holady, Douglas B. Mawhinney, Oscar Quiñones, Rebecca A. Trenholm, Shane A. Snyder, 2011) y donde los microorganismos (el carbono activado granular, los contaminantes y el oxígeno disuelto) interactúan juntos. Esto último presentó una alta efectividad en materia de la eliminación de plaguicidas, betabloqueantes y algunos productos farmacéuticos, pero fue menos eficaz en la eliminación de algunos compuestos como el bisfenol A, octifenol y algunos fármacos. (Daniel Gerrity, Sujanie Gamage, Janie C. Holady, Douglas B. Mawhinney, Oscar Quiñones, Rebecca A. Trenholm, Shane A. Snyder, 2011)

Los procesos microbiológicos aeróbicos, anaeróbicos y facultativos son altamente utilizados en la eliminación de lodos de las plantas de tratamientos de aguas residuales, donde los contaminantes se encuentran en mayor medida como partículas suspendidas. Estos procesos mostraron resultados satisfactorios en torno al 60-100% en la eliminación de los compuestos endocrinos y un 65-100% en productos fármacos. Sin embargo, la principal desventaja de estos procesos es que requieren una larga retención de lodo y de un período hidráulico. (Vasilios G. Samaras, Athanasios S. Stasinakis, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, Themistokles D. Lekkas,, 2013)

El proceso más ampliamente adoptado en todo el mundo para la eliminación de los contaminantes emergentes haciendo uso de tratamientos biológicos es el proceso del lodo activado, en el que el mecanismo de eliminación dominante es la biodegradación que se lleva a cabo por los microorganismos de tanque de aireación. (Ze-hua Liu, Yoshinori Kanjo, Satoshi Mizutani, 2009)

Este sistema presentó una altísima eficiencia en contra de los compuestos endocrinos (75-100%), los surfactantes (95-98%), mientras que en los fármacos la eficiencia baja en torno al 65-100%. Sin embargo, algunos pesticidas y beta-bloqueadores presentaron una pobre eficiencia optando por este mecanismo como el dominante en su degradación, por tanto, para mejorarla, el proceso de lodo activado se puede acoplar a otros procesos biológicos o de oxidación avanzada. Los biofiltros de goteo no han sido muy explorados para los contaminantes emergentes, así como también los procesos de nitrificación y desnitrificación resultan una vía de trabajo muy prometedora, sobre todo para algunos fármacos como el ibuprofeno. (Mohammad Boshir Ahmed, John L. Zhou, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Nikolaos S. Thomaidis, Jiang Xu, 2017)

3.2.2.2 Tratamientos biológicos no convencionales

En los procesos de tratamiento no convencionales, mecanismos de eliminación como la oxidación y la sorción se utilizan con o sin la convencional biodegradación. En estos tratamientos no convencionales se incluyen la biosorción, el biorreactor de membrana y los humedales construidos.

La biosorción es el proceso de tratamiento biológico en el cual la sorción y los mecanismos de bio-oxidación son los más dominantes, debido a la inmovilización de los microorganismos en los adsorbentes. Este proceso promueve la unión de los contaminantes en ciertas estructuras celulares o de biomasa. La biosorción puede realizarse usando hongos en estado de pudrición cultivados o cosechados vivos, sin embargo, se informó de una mayor eficiencia en los hongos vivos. Ha resultado eficaz en la eliminación de ciertos fármacos (naprox o ibuprofeno) algunos contaminantes emergentes (bisfenol A, triclosán, pentaclorofenol, 17 β -estradiol-17acetato). (Pidlisnyuk, V.V., Marutovsky, R.M., Radeke, K.H., Klimenko, N.A, 2003)

El biorreactor de membrana es la tecnología de tratamiento biológico más ampliamente aplicada que se utiliza para lograr efluentes de alta calidad contra los contaminantes emergentes. En este proceso, los contaminantes se eliminan por un mecanismo de retención física y de degradación microbiana e la superficie de la membrana, donde esta restringe el momento de las moléculas de mayor peso molecular.

Gracias a este doble mecanismo de adsorción y biodegradación, el biorreactor de membrana tiene la capacidad de eliminar eficazmente a los contaminantes emergentes. Se han registrado una tasa de eliminación en torno al 92-99% en compuestos endocrinos, del 100% en algunos productos de cuidado personal (propilparabeno, ácido salicílico), del 70-80% para los bloqueadores beta y entre el 75-95% para algunos productos farmacéuticos.

Sin embargo, el biorreactor demostró un pobre desempeño en la eliminación de algunos pesticidas y un rendimiento mixto para los productos farmacéuticos, estimulantes y antiinflamatorios (Luong N. Nguyen, Faisal I. Hai, Jinguo Kang, William E. Price, Long D. Nghiem, 2012). También presenta un problema en lo referido a la obstrucción de la membrana, los problemas en fallos operativos y el alto costo de los químicos de operación. Aunque bien es cierto que muchos de estos problemas pueden ser minimizados usando el biorreactor de membrana integrando algunos tratamientos físico-químicos como filtraciones de membrana y tratamientos de ozonización.

Los tratamientos por humedales construidos componen el último grupo de los tratamientos biológicos no convencionales. En estos, se reproducen las condiciones ambientales controladas para tratar aguas residuales utilizando mecanismos de integración, como la biodegradación, la sorción y la oxidación. (Töre G.Y., Meriç S., Lofrano G., De Feo G., 2012) Las plantas, los microbios, el medio poroso del suelo y la composición química de este son los responsables de la biodegradación, la adsorción y la oxidación, respectivamente. Sin embargo, las tecnologías de humedales construidos solo pueden ser aplicadas en una carga de aguas reducida, ya que necesita un gran espacio para funcionar con eficacia. Además, gracias a él bajo costo de este proceso, puede usarse para integrarse con otros procesos de tratamiento de oxidación y tecnologías de membrana para lograr una mayor eficiencia en un amplio rango de contaminantes.

En general, los tratamientos biológicos convencionales y no convencionales son capaces y eficientes en la eliminación de muchos contaminantes emergentes, pero la mayoría de las técnicas funcionan específicamente para ciertos compuestos. Es por ello por lo que,

para lograr un mayor rendimiento, estos tratamientos siempre se encuentren aplicados junto con procesos físicos y químicos. (Matamoros V., Bayona J.M., 2007)

3.2.3 Tratamientos físicos

Los tratamientos físicos para la eliminación de contaminantes emergentes se clasifican en procesos de membrana y procesos de adsorción. Las eficiencias de eliminación de los contaminantes por tratamientos físicos se encuentran en la tabla 1. Estos tratamientos aun necesitan ser investigados más a fondo para aumentar el rango de eficiencia de estos procesos. Además, estos tratamientos crean dos corrientes de efluentes diferentes, una diluida y otra concentrada, lo cual converge en que la eliminación final de los contaminantes residuales se vuelve problemática. De ahí la razón de que se deban buscar métodos sostenibles en los que los contaminantes sea mejor reducidos o degradados. El añadir métodos de oxidación química mejora la eficiencia de estos tratamientos, así como también reduce su problema de eliminación

3.2.3.1 *Procesos de membrana*

La tecnología de membrana es un tratamiento físico donde las soluciones se filtran reteniendo los contaminantes en la membrana. Las características de filtración varían (el tamaño de los poros, la hidrofobia y la carga superficial) dependiendo del tipo de membrana a utilizar. (Andrea I. Schäfer, Ime Akanyeti, Andrea J.C. Semião, 2011) La presión juega un papel fundamental en los procesos de membrana, debido a que esta es la que permite que el agua y el bajo peso molecular pasen a través de la membrana y se retengan las partículas suspendidas al otro lado. Atendiendo al tamaño de los poros y los tipos de membranas, estos procesos pueden clasificarse en: microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración, ósmosis y ósmosis inversa.

Aunque la microfiltración funciona a presión atmosférica, la eliminación de los contaminantes emergentes no se realiza de forma eficaz (Jian-er Zhou, Qibing Chang, Yongqing Wang, Jinming Wang, Guangyao Meng, 2010). La ultrafiltración tiene menor tamaño en los poros de la membrana, lo que hace que sea usada en la eliminación de ciertos contaminantes específicos. En particular, la ultrafiltración demostró una alta eficiencia en derivados hormonales como el diclofenaco, pero un bajo rendimiento en los esteres de ftalato menos polares. Por otro lado, la nitro filtración demostró una

mayor eficiencia en contaminantes como la cafeína. La eficiencia de la nitro filtración también se encuentra condicionada por los tipos de membrana y de las condiciones operativas de esta.

Si analizamos los gradientes de presión osmótica, tanto la ósmosis inversa como la directa utilizan membranas semipermeables para extraer agua de los solutos disueltos. Las partículas o coloides pueden llegar a tener un tamaño de 1 nanómetro y puede ser fácilmente removido por ósmosis inversa, lo cual lo convierte en el proceso con mayor eficiencia de todos los procesos con membrana. En la tabla 1 también se puede comprobar las ventajas e inconvenientes detallados de todos estos procesos. (Acero, J.L., Benitez, F.J., Real, F.J. et al, 2015)

3.2.3.2 Procesos de adsorción

La capacidad de las tecnologías de convertir la transferencia de una fase (por ejemplo, la sólida) a otra (por ejemplo, la acuosa) es lo que se denomina fase de tecnologías cambiantes. Para la eliminación de los contaminantes emergentes, los procesos de adsorción usando materiales de desecho o sintéticos, han sido objeto de debate en las últimas décadas (Mohammad Boshir Ahmed, John L. Zhou, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Nikolaos S. Thomaidis, Jiang Xu, 2017). Debido a su gran superficie específica y su porosidad, el adsorbente más utilizado es el carbón activado. Sin embargo, la materia prima seleccionada para el carbón activado influye significativamente en la eficacia de la eliminación de los contaminantes. Por ejemplo, el carbón activado proveniente de la madera elimina el 90% del paracetamol, mientras que el de origen vegetal solo puede lograr un 60-87%. (B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania, 2010)

Además del carbón activado, para el proceso de adsorción se pueden utilizar otros muchos materiales. El biocarbón posee propiedades similares al carbón activado, pero está bastante menos explorado. Otro adsorbente son los nanotubos de carbono, que demostraron ser excelentes en cuanto a su potencial de eliminación de determinados compuestos, por ejemplo, la amoxicilina, el ibuprofeno y el triclosán. Otros adsorbentes estudiados incluyen minerales de arcillas, óxidos de aluminio, grafeno y algunos polímeros. (Kiran Dhangar, Manish Kumar, 18 junio 2020)

CAPÍTULO 4:

REVISIÓN Y ESTUDIO

BIBLIOGRÁFICO

Capítulo 4: Revisión y estudio bibliográfico

4.1 Eliminación de contaminantes emergentes del medio ambiente por adsorción

Como ya hemos visto, los contaminantes emergentes generalmente se encuentran en plantas de tratamiento de aguas residuales, tanto municipales como industriales, y no son fácilmente eliminables por métodos convencionales. Una instalación de tratamiento biológico convencional puede mejorar la concentración de algunos contaminantes emergentes dependiendo, precisamente, de la micro concentración de estos. (Sellaoui, L., Lima, E.C., Dotto, G.L., Lmanine, A.B. , 2017)

Muchos de los métodos de tratamientos de efluentes no son tecno económicamente factibles para las implementaciones en los campos. Estos métodos desarrollados tienen algunos problemas debido a los complejos procedimientos de mantenimiento, altas inversiones, coste, toxicidad, etc. Por lo tanto, la existencia de un tratamiento para eliminar los contaminantes emergentes es un requisito.

De todos los tratamientos que han sido desarrollados, el de adsorción resulta es más pertinente y el más prometedor en cuanto a la eliminación de micro contaminantes orgánicos e inorgánicos. La mayor parte de las veces, este proceso se lleva a cabo con el fin de quitar compuestos macrobióticos sintéticos que estuvieron presentes durante el tratamiento de aguas potables. El proceso posee muchas ventajas, empezando por su facilidad de operación y diseño, así como también el ser un proceso batch muy activo y continuo, es un removedor de la toxicidad y posee un bajo coste de inversión y, sobre todo, la probabilidad de reusar y regenerar el adsorbente. (Torrellas, S.A., Ribeiro, R.S., Gomes, H.T., Ovejero, G., Garcia, J., 2016)

La adsorción tiene su importancia ya que es eficaz en el tratamiento de los contaminantes disueltos que permanecen incluso después de los procesos de oxidación química o tratamientos biológicos. Sin embargo, los reactores de tipo batch utilizados en adsorción requieren de un proceso secundario de eliminación de lodos, lo cual podría ser solventado utilizando un sistema híbrido.

La investigación y búsqueda de nuevos adsorbentes se ha visto intensificada en los últimos años. El resumen siguiente nos muestra las estrategias involucradas en los tratamientos de aguas residuales utilizando la adsorción como proceso de eliminación

de contaminantes emergentes. Además, factores como el tiempo de estabilización, la capacidad de adsorción y la eficiencia de la eliminación, hacen que se considere este un proceso ecológico. (Carmalin Sophia A., Eder C. Lima, 2016)

4.2 Tipos de adsorbentes usados para eliminar contaminantes emergentes

En los últimos años se han publicado numerosos artículos sobre esta materia. El tratamiento de varios contaminantes emergentes de aguas o de lodos de aguas residuales, sedimentos y suelos, materiales para fragancias, pesticidas, fármacos para humanos, entre otros muchos ejemplos. Los materiales usados como adsorbentes incluyen zeolitas, suelos orgánicos, carbono orgánico, metales orgánicos, carbones activados, nanotubos de carbono, grafenos, compuestos con carbón activado y nano componentes de polímeros y arcilla.

Varios nanocomponentes han resultado muy efectivos como adsorbentes en la sorción de contaminantes emergentes de aguas residuales. (Arshadi, M., Mousavinia, F., Abdolmaleki, M.K., Amiri, M.J., Khalafi-Nezhad, A., 2017) El grafito se exfolia con oxidantes para obtener capas de grafeno; metano y otros hidrocarburos son tratados con deposición con vapor para obtener grafeno. El grafeno también se sintetiza utilizando ultrasonidos. Los nanotubos de carbono también se producen por deposición química de vapor, así como también por combustión química de vapor, por medio de la descarga de un arco con electrodos de carbono. Tanto los grafenos como los nanotubos han sido muy efectivos en su uso contra los contaminantes emergentes. (Dahman, Y., Bayan, A., Volynets, B., Ghaffari, N., 2017)

4.2.1 carbón activado

La investigación del uso del carbón activado para eliminar contaminantes emergentes ha sido extensivamente realizada. Sin embargo, la adsorción usando este material resulta muy cara, debido a que los carbones se regeneran después de llevar a cabo la adsorción. Por este motivo se restringe el uso del carbón activado a larga escala. Normalmente, la tasa de reutilización del carbón activado impregnado con compuestos orgánicos se sitúa en un valor inferior al 40% (Lizhang Wang, N. Balasubramanian, 2009). Por otro lado, la regeneración térmica del carbón activado también se estudió buscando

con ella eliminar contaminantes de algunos efluentes. La conclusión obtenida es que el carbón regenerado no era tan eficiente como el carbón activado virgen.

Los científicos han hecho grandes esfuerzos para proponer nuevas fuentes alternativas de carbón para la producción de carbón activado a un menor coste. Normalmente, se obtiene manufacturado por pirolisis de biomasa bajo una atmosfera inerte. (Pascal S. Thue, Eder C. Lima, Joseph M. Sieliechi, Caroline Saucier, Silvio L.P. Dias, Julio C.P. Vaghetti, Fabiano S. Rodembusch, Flávio A. Pavan, 2017).

La activación puede ser tanto química como física. Durante la activación química, el precursor orgánico es impregnado de diferentes compuestos inorgánicos como puede ser el ácido fosfórico, y su mezcla es pirolizada en un horno convencional. Después de la pirolisis, los componentes inorgánicos son extraídos eficientemente del material carbonizado, con el objetivo de producir carbones activados con la mayor área superficial posible (Pascal S. Thue, Eder C. Lima, Joseph M. Sieliechi, Caroline Saucier, Silvio L.P. Dias, Julio C.P. Vaghetti, Fabiano S. Rodembusch, Flávio A. Pavan, 2017). La pirolisis tiene lugar a 500-600°C bajo un flujo de nitrógeno y tras esto la temperatura del horno sube hasta los 700 – 1000°C y mantienen esta temperatura, intercambiando el nitrógeno con el dióxido de carbono.

Un estudio llevo a cabo la preparación de carbón activado, utilizando huesos de melocotón como fuente de carbono y posteriormente activándolo químicamente con ácido fosfórico. Este ensayo resulto muy exitoso en la adsorción de cafeína, diclofenaco y carbamazepina. Se determinó que los buenos resultados iban a consecuencia de las características hidrofóbicas del carbón activado. (Silvia Álvarez Torrellas, Rafael García Lovera, Néstor Escalona, Catherine Sepúlveda, José Luis Sotelo, Juan García, 2015)

4.2.2 Biocarbón modificado

El biocarbón es un carbón vegetal obtenido de restos vegetales y de residuos de biomasa. Es una fuente de carbón estable que se obtiene de la biomasa por procesos térmicos o hidrotérmicos en una atmosfera con bajo oxígeno o, en ocasiones, nulo. Normalmente se usa biocarbón para obtener biocarbón modificado, con el fin de potenciar su superficie, su porosidad, su funcionalidad, sus interacciones, etc. Algunos biocarbón son considerados carbones activados, debido a que es muy difícil distinguir si

los productos formados provienen de una u otra fuente. (Mohammad Boshir Ahmed, John L. Zhou, Huu H. Ngo, Wenshan Guo, Mengfang Chen, 2016)

Tanto el biocarbón modificado como el carbón activado obtenidos de la biomasa residual pueden actuar como adsorbentes de grafeno y de otros compuestos en la eliminación de contaminantes emergentes. Se ha reportado también que, compuestos con biocarbón impregnados con nanomateriales resultan favorecedores en el proceso de adsorción de contaminantes en aguas residuales.

Los tratamientos ácidos de biocarbón dan más grupos funcionales oxigenados. Es importante recordar que, aunque los autores clasifiquen a los adsorbentes obtenidos como biocarbón, la realidad es que no es posible distinguirlo del carbón activado. (Pascal S. Thue, Eder C. Lima, Joseph M. Sieliechi, Caroline Saucier, Silvio L.P. Dias, Julio C.P. Vaghetti, Fabiano S. Rodembusch, Flávio A. Pavan, 2017)

4.2.3 Nanotubos de carbono

Los autores (Hongbo Peng, Bo Pan, Min Wu, Ying Liu, Di Zhang, Baoshan Xing, 2012) definieron los nanotubos de carbono como: “Son un adsorbente muy prometedor para la eliminación de muchos de los contaminantes emergentes debido a su área superficial relativamente alta, su pequeño tamaño y su gran porosidad.” Aun así, existen algunos problemas para el tratamiento de contaminantes emergentes, como son los relacionados con la preparación de la fase acuosa, la reducción de la dispersibilidad y el tamaño pequeño de las partículas. Por tanto, los investigadores han modificado los nanotubos para poder usarlos como adsorbentes.

4.2.4 Grafeno

El grafeno es un alótropo del carbono cuyas características han resultado muy favorables en diversas aplicaciones medioambientales. Los autores (Chella Santhosh, Venugopal Velmurugan, George Jacob, Soon Kwan Jeong, Andrews Nirmala Grace, Amit Bhatnagar, 2016) explicaron su importancia de la siguiente manera “el nanomaterial oxido de grafeno es producido por la oxidación del grafito a través de un proceso químico. La importancia del grafeno reside en sus propiedades química, térmicas y mecánicas, su morfología inimitable, y su amplia superficie. Debido a su alta oferta de electrones π deslocalizados con contaminantes tóxicos, el grafeno ha sido utilizado

como un rápido adsorbente en la eliminación de contaminantes”. El proceso de adsorción por el óxido de grafeno se ve favorecido por la corriente de grupos funcionales activos que residen en su superficie.

4.2.5 Adsorbentes basados en arcilla y minerales.

La arcilla posee una alta área, que, sumado a su gran porosidad, la convierte en un gran adsorbente. Su abundante disponibilidad hace que tenga un bajo costo, incluso hasta llegar a ser 20 veces más barato que el carbón activado. Como en muchos otros adsorbentes, su capacidad de adsorción esta, fundamentalmente, relacionada con su carga superficial, es decir, su capacidad de adsorber especies catiónicas. (Carmalin Sophia A., Eder C. Lima, 2016)

4.2.6 Carbones mesoporosos y resinas fenólicas

Los carbones mesoporosos y los y las resinas poliméricas mesoporosos son mayoritariamente usadas como materiales novedosos, ya que incorporan en su esencia las propiedades de materiales mesoporosos, carbones y polímeros orgánicos. Los carbones mesoporosos resultan los mejores adsorbentes debido a su carácter inerte, hidrofóbico, de peso ligero, naturaleza estable y alta afinidad con los contaminantes de naturaleza orgánica. Estos fueron inicialmente sintetizados usando sílice mesoporosa como una base a modo de plantilla aproximada. (Ilke Muylaert, An Verberckmoes, Jeroen De Decker, Pascal Van Der Voort, 2012)

Como la síntesis anterior era económica, se desarrolló un precursor de carbono de resina fenólica. Se ha informado de que los carbones activados, las resinas poliméricas mesoporosas y los carbones mesopuros son adsorbentes eficaces para aplicaciones de absorción, principalmente como herbicidas. (Carmalin Sophia A., Eder C. Lima, 2016)

4.3 Efectos e impactos estudiados en la revisión

En el presente capítulo se recogen los resultados más relevantes que se han encontrado en los diferentes trabajos que se han manejado en relación a la eliminación de diclofenaco en efluentes acuosos.

4.3.1 Efecto del pH de la disolución en la adsorción.

En primer lugar, vamos a hablar de los resultados obtenidos en el estudio hecho por (Yoong, Yee How, 2020), el cual consistió en producir carbón activado a partir de

magnetita/quitosano de la biomasa para la eliminación de diclofenaco en disolución acuosa.

Para preparar la disolución, se disolvió diclofenaco en agua destilada para formar una solución madre de 10 ppm, sin ningún ajuste de pH. Posteriormente se añadieron 0.25g de bioadsorbentes (carbón activado a partir de cascara de arroz, magnetita quitosano y carbón activado magnetita/quitosano) se añadieron a las disoluciones de diclofenaco (100 ml) de manera individual, y el residuo de diclofenaco se recogió 60 minutos después de haberse alcanzado el equilibrio de adsorción.

Para estudiar el efecto del pH de la solución en el rendimiento de la adsorción, el pH de la misma fue ajustado usando 0.1 M de ácido clorhídrico 0.1M de NaOH para conseguir un pH des 2.5, 7 y 11. La adsorción se estudió a temperatura ambiente y se calculó el porcentaje de eliminación del diclofenaco usando esta ecuación:

$$\% \text{ eliminación} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

donde C_i es la concentración inicial de diclofenaco (mg/g) y C_e lo es en el equilibrio (mg/l). La capacidad de adsorción de diclofenaco en los bioadsorbentes fue calculada usando la ecuación:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{M}$$

donde q es la capacidad de adsorción (mg/g), M es la masa del bioadsorbente (g) y V es el volumen de diclofenaco (l)

A la hora de la experiencia, se utilizó el compuesto de carbón activado magnetita/quitosano (MACCS) para realizar este estudio al ser el bioadsorbente que dio mejores resultados. En la ilustración 1 podemos comprobar la influencia que tiene el pH en la capacidad de adsorción del diclofenaco. La condición ácida del pH 2.5 mostró una mejor tasa con un 94% de eliminación. Por otro lado, el incremento de la alcalinidad redujo la eficiencia de la eliminación de una manera bastante latente. El pka óptimo se encontró experimentalmente en torno al 4,16, ya que con valores de pH por encima del pka la mayor parte del diclofenaco comenzó a desprotonizarse y a exhibir una carga negativa. La forma desprotonizada del compuesto disminuye su interacción con la

superficie del MACCS, lo cual hace que aumente la fuerza de repulsión y se reduce la adsorción. Por otro lado, la solubilidad del diclofenaco disminuyó a valores por debajo del pka, en consecuencia, la eficiencia de la eliminación aumento de forma inversa con el pH de la disolución. Esto es debido a que la fuerza de Van der Waals es la responsable de la interacción entre el contaminante y la superficie del adsorbente, la cual se ve aumentada por el proceso de adsorción física a un pH bajo. También es destacable que el equilibrio en la fase de adsorción se alcanzó en un plazo de 10-20 minutos en las condiciones de acidez estudiadas en la ilustración 1.

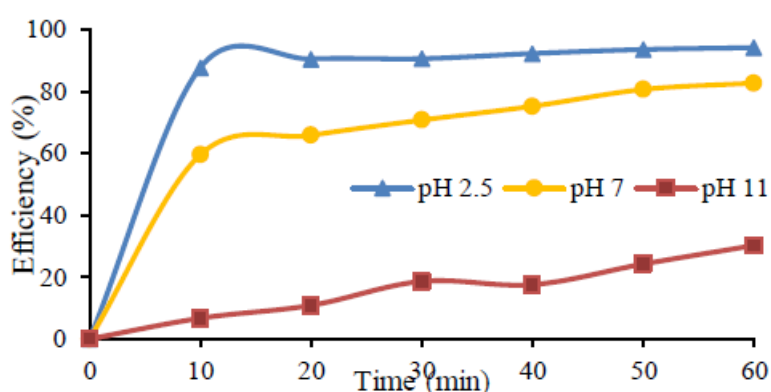


Ilustración 1. Efecto del pH de la solución en la eficiencia de la eliminación del diclofenaco. (Fuente: Magnetite activated carbon/chitosan composite from biomass for removal of diclofenac in aqueous solution)

El resultado que se encontró fue que el pH óptimo para influir en la estabilidad estructural del diclofenaco de manera significativa y así conseguir la máxima adsorción de diclofenaco fue el de la solución acida de pH 2.5.

Por otro lado, analizamos un estudio que consistió en la creación de un biocarbón esférico innovador para la extracción de fármacos del agua, (Hai Nguyen Trana, Fatma Tomulb, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masind, Seung Han Woo, 8 febrero 2020), concretamente del paracetamol, cuyos datos vamos a tener en consideración al tratarse también de un analgésico como el diclofenaco.

El proceso de adsorción se hizo mediante experimentos por lotes en diferentes condiciones de operación, como cambios en el pH de la solución, el tiempo de contacto, la fuerza iónica, entre otros. También se analizó la cinética de adsorción, las isotermas y

la termodinámica. El mecanismo de adsorción se propuso posteriormente y en base a los datos del experimento y se compararon las propiedades de ambos biocarbones antes y después del proceso de adsorción. Por último, se utilizaron los carbones para adsorber paracetamol bajo diferentes matices de aguas.

Los datos obtenidos sobre el efecto del pH en la adsorción se recogen en el siguiente gráfico:

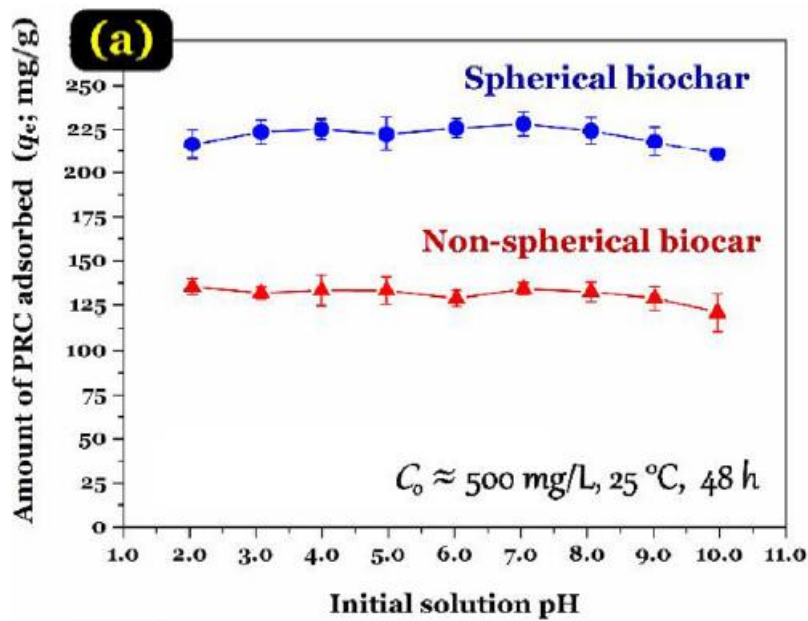


Ilustración 2. Efecto del pH de la solución. (Fuente: Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism)

Estos resultados se explican analizando la naturaleza anfótera del biocarbón, es decir, la carga superficial del mismo cambia dependiendo del pH de la solución y de su estado eléctrico (pH pzc). Por ejemplo, cuando el valor del pH de la solución es más alto que el de su estado eléctrico, la carga superficial del carbón será mayoritariamente negativa. Según mostraron los autores, (M.A. Elbagerma, Gholamhassan Azimi, H.G.M. Edwards, A.I. Alajtal, I.J. Scowen,, 2010) el valor del pKa del paracetamol obtenido por la técnica electroscopía de Raman y el método del potenciómetro fue de 11.08 y 10.96 respectivamente. Esto demuestra que el paracetamol permanece sin carga en la solución siempre que esta trabaja en un pH entre 2 y 10, por tanto, la atracción electrostática se descarta, lo cual se apoya en los estudios de este autor (Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., Bazzicalupi, C, 2010)

Con todo esto, se determinó que los cambios en las capacidades de adsorción en los biocarbones preparados fueron insignificantes cuando los valores de pH oscilaban entre 2 y 10, como se puede comprobar en la ilustración 2.

A conclusiones similares llegaron (Mphahlele, K., Onyango, M.S., Mhlanga, S.D., 2010) en otros experimentos, donde se encontró que el proceso de adsorción de paracetamol en polímeros nanocompuestos era ligeramente dependiente de un pH de disolución de entre 2 y 12.

En general, los biocarbones preparados mostraron una excelente capacidad de adsorción bajo diferentes pH, por tanto, se espera que sus capacidades de adsorción no se vean muy afectadas cuando se apliquen a la eliminación en agua real y en aguas residuales. (Hai Nguyen Trana, Fatma Tomulb, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masind, Seung Han Woo, 8 febrero 2020)

Por último, vamos a comentar el efecto del pH obtenido en el estudio sobre la obtención de biocarbón modificado a partir de semillas de moringa para la eliminación de diclofenaco en solución acuosa. (Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibrán Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019). En esta oportunidad se desarrolló biocarbón a partir de polvo de semillas de Moringa oleífera modificado con fosfato (MSPB-HPO) utilizando ácido fosfórico suave (0,5 M) como fuente de fosfato. El biocarbón en polvo de semillas de moringa oleífera (MSPB) se sintetizó a 450°C en una cámara de inyección de N₂. Al biocarbón ya preparado se le aplicó un tratamiento de centrifugación en ácido fosfórico para así sintetizar el MSPB-HPO.

Se investigó la influencia del pH trabajando en rangos de entre 2 y 10. Para ajustar el pH de la solución se añadió ácido clorhídrico y sodio en concentraciones conocidas, como se puede observar en la ilustración 3. Los resultados demostraron capacidades de adsorción más altas en los puntos donde existía un pH ácido moderado. La mayor capacidad de eliminación fue a 95.85 mg/g, representando esto una eficiencia del 82.8% trabajando a un pH alrededor de 5 y la capacidad de adsorción se vio disminuida a pH básico.

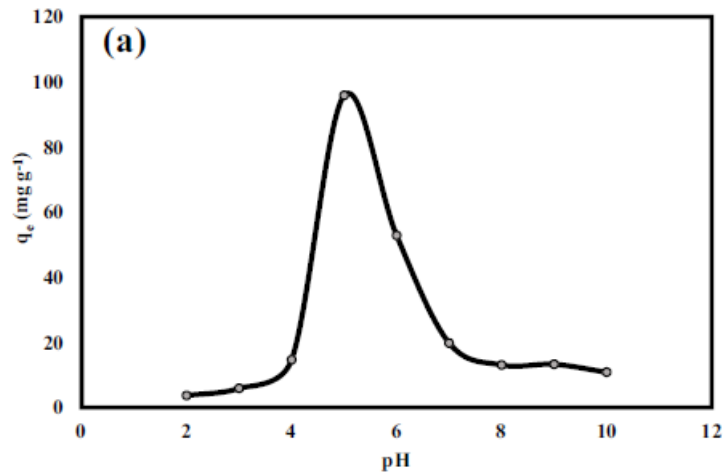


Ilustración 3. Efecto del pH en la adsorción de diclofenaco (40 mg/L) por MSPB-HPO (0.4 g/L). (Fuente: Modified biochar from Moringa seed powder for the removal of diclofenac from aqueous solution)

El descenso significativo en los valores de adsorción mostrados puede ser atribuido a la rápida desprotonización en el sistema, lo cual conlleva una repulsión en la superficie del MSPB-HPO, evitando esto la unión entre de la superficie de MSPB-HPO y los iones del diclofenaco. Durante el proceso de modificación, los fosfatos del H_3PO_4 disociado interactúa con cristales similares al grafito en el biocarbón. (Hu X, Cheng Z, 2015). Esta interacción resulta de vínculos de P-O-C en el biocarbón, lo cual resulta en una superficie netamente cargada negativamente.

El MSPB-HPO sintetizado como un material carbonoso es capaz de adsorber del diclofenaco con pH modificado a través de interacciones del tipo π - π , las cuales están controladas por los cambios en el pKa del diclofenaco, los cuales consiguen hacer variar las propiedades del mismo entre catiónicas, aniónicas o neutras. (Jiang M, Yang W, Zhang Z, 2015) Además, los biocarbón sintetizados a bajas temperaturas, como ocurre con el MSPB, son hidrofóbicos y adsorben contaminantes de manera mucho más afectiva en una fase ácida. (Hai Nguyen Trana, Fatma Tomulb, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masind, Seung Han Woo, 8 febrero 2020)

4.3.2 Isotermas de adsorción observadas.

En primer lugar, tenemos las isotermas de equilibrio obtenidas en el estudio de (Marcela Andrea Espina de Franco, Cassandra Bonfante de Carvalho, Mariana Marques Bonetto,

Rafael de Pelegrini Soares, Liliana Amaral Féris, 2018) la eliminación de diclofenaco del agua por adsorción usando carbón activado.

En recientes estudios publicados se investigó la adsorción de productos farmacéuticos como el diclofenaco en un proceso por lotes sobre carbones activados preparados y modificados. Entre los adsorbentes comerciales, se investigaron tres carbones activados diferentes, dos en polvo y uno granular.

El objetivo es estudiar la adsorción del diclofenaco sobre el carbón activado del agua, tanto en procesos discontinuos como continuos. La adsorción por lotes de diclofenaco se estudió mediante el análisis del equilibrio y la termodinámica con isotermas a tres temperaturas diferentes. El sistema de columnas de lecho fijo a escala de laboratorio se realizó mediante un diseño experimental factorial completo de dos niveles.

En el caso de las isotermas de adsorción obtenidas se vio que los datos de equilibrio se dieron a 298,308 y 318 K. Se puede observar que un aumento de la temperatura deriva en un aumento en la cantidad adsorbida de diclofenaco. Esto se justifica debido a que conforme aumenta la temperatura también lo hace la movilidad de las moléculas del diclofenaco, así como también los poros del carbón crecen y la superficie del carbón activado aumenta. Este efecto de hinchazón sobre la estructura interna del adsorbente es lo que facilita a la molécula del fármaco penetrar más adentro. (Pathak, P.D., Mandavgane, S.A., 2015)

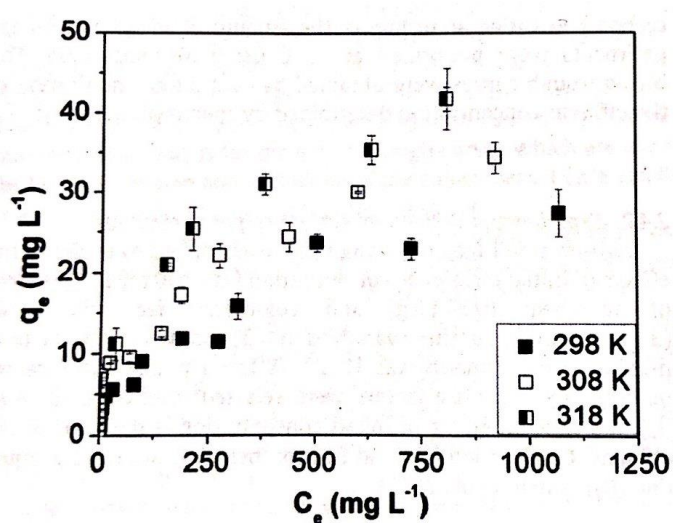


Ilustración 4. Isotermas de adsorción de diclofenaco con carbón activado a temperaturas de 298, 308 y 318K. (C₀= 10-1500 mg/l a pH natural; C_{carbón}= 12,5 g/l; 24h tiempo de contacto) (Fuente: Diclofenac removal from water by

Para determinar el cómo ocurre la adsorción en la superficie del carbón se llevaron a cabo tres isothermas: Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson, cuyos coeficientes de ajustes no lineales se muestran en la tabla 2

Model	Parameters	298 K	308 K	318 K
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	36.23	42.43	46.22
	K_L (10 ⁻³ . L mg ⁻¹)	2.659	3.798	6.199
	R ²	0.9457	0.9151	0.9584
Freundlich	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	0.8865	2.018	2.712
	n	2.014	2.413	2.462
	R ²	0.9680	0.9683	0.9891
Redlich-Peterson	K_R (L g ⁻¹)	0.9036	2.0176	3.371
	a_R (L mg ⁻¹) ^β	16.13	2.836	1.812
	β	0.5061	0.5856	0.6269
	R ²	0.9680	0.9683	0.9902

Tabla 2. Parámetros de equilibrio para los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson para la adsorción de diclofenaco con carbón activado a temperatura experimental de 298, 308 y 318K. (Fuente: Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling)

El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en una sola capa, ya que todos los sitios de unión tienen la misma energía y son un número finito. Además, también supone que se llega al límite de la capacidad de adsorción cuando la capa está completa. De cualquier forma, podemos comprobar en la tabla que la cantidad adsorbida no manifestó ninguna tendencia a alcanzar un máximo durante las tres temperaturas. También podemos comprobar que el valor de R² obtenido con este modelo es el más bajo de los tres.

Por otro lado, el modelo de Freundlich obtuvo un valor de R² más alto si se compara con el modelo de Langmuir. Este modelo muestra una interacción multicapa debido a la interacción entre las moléculas que son adsorbidas en superficies heterogéneas. En ese caso, los puntos de adsorción tienen diferentes energías y la cantidad de adsorción nunca llega a un máximo, como se puede ver en la ilustración. También los valores de $n > 1$ que podemos ver en la tabla 2 representan que existe un proceso de adsorción favorable en sistemas heterogéneos o de multicapa. (Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin,

K.C., Souza, L.S., Martins, A.C., Silva, T.L., Santos Junior, O.O., Visentainer, J.V., Almeida, V.C., 2016)

El modelo de Redlich-Peterson es una combinación entre los dos anteriores, lo cual lo convierte en lo que se denomina un mecanismo de adsorción híbrido. Cuando el componente β de la ecuación es igual a 1, la isoterma de Langmuir será la preferible, mientras que cuando β sea igual a 0, estaremos más próximos a la isoterma de Freundlich. (Rosales, E., Mejide, J., Tavares, T., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2016)

Entre las isotermas evaluadas, tanto la Freundlich como la Redlich-Peterson resultaron ser los modelos que mejor describían el comportamiento de adsorción, con resultados similares en torno al valor de la regresión. Los valores de β oscilaban en torno a 0,5061 y 0,6269, lo cual nos indica que las isotermas tienen una tendencia a acatarse al modelo de Langmuir. Se obtuvieron resultados similares en experiencias con otros fármacos, como por ejemplo la amoxicilina (Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedín, K.C., Souza, L.S., Martins, A.C., Silva, T.L., Santos Junior, O.O., Visentainer, J.V., Almeida, V.C., 2016). De cualquier forma, este resultado solo resulta concluyente en este estudio, pues muchos otros han determinado que la adsorción de diclofenaco en carbón activado u otros adsorbentes resulta mejor explicada usando la ecuación de Freundlich. (Marcela Andrea Espina de Franco, Cassandra Bonfante de Carvalho, Mariana Marques Bonetto, Rafael de Pelegrini Soares, Lílíana Amaral Féris, 2018)

Ahora, analizamos nuevamente el estudio que consistió en la obtención de un biocarbón esférico innovador para la extracción de fármacos del agua, (*Hai Nguyen Trana, Fatma Tomulb, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masind, Seung Han Woo, 8 febrero 2020*) centrándonos en sus cinéticas de adsorción.

Para describir el proceso de adsorción se utilizaron cuatro modelos comunes: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich. En la tabla inferior se muestran los parámetros correspondientes obtenidos a partir de la técnica aplicada. Los modelos más satisfactorios en función del valor de la regresión cuadrada fueron: Redlich - Peterson > Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich. En particular, la capacidad

máxima de adsorción fue la de Langmuir en el biocarbón esférico, la cual fue casi dos veces mayor a la obtenida en el carbón no esférico.

Isotherm parameters of the adsorption process of paracetamol onto the spherical and non-spherical biochar samples.

	Unit	Non-spherical biochar	Spherical biochar
1. Langmuir model			
Q_{\max}^0	mg/g	147 ± 3.7	286 ± 7.2
K_L	L/mg	0.072	0.090
χ^2	—	79	31
R^2	—	0.956	0.974
2. Freundlich model			
K_F	(mg/g)/(mg/L) ⁿ	46.4 ± 4.3	73.5 ± 9.8
n_F	—	0.183	0.225
χ^2	—	14	92
R^2	—	0.969	0.928
3. Redlich–Peterson model			
K_{RP}	L/g	48.8	34.5
a_{RP}	(mg/L) ^{-g}	0.716	0.190
g	—	0.879	0.923
χ^2	—	1.9	28
R^2	—	0.994	0.983
4. Dubinin–Radushkevich model			
q_{DR}	mg/g	140	277
K_{DR}	mol ² /kJ ²	1.781	2.439
E	kJ/mol	0.530	0.453
χ^2	—	36	203
R^2	—	0.906	0.964

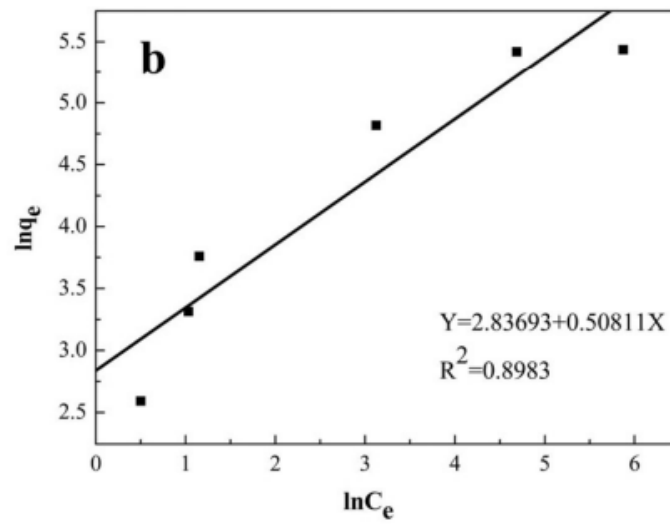
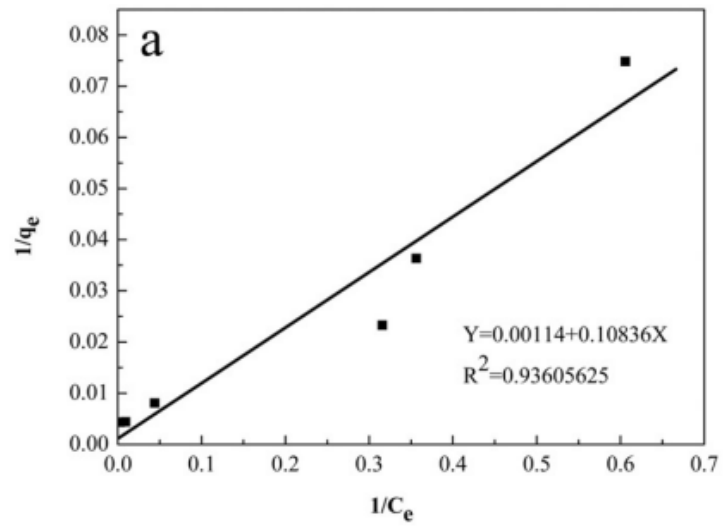
Note: Q_{\max}^0 or $K_F \pm SE$ (standard error).

Tabla 3. Parámetros isotérmicos para el proceso de adsorción de paracetamol en biocarbón esférico y no esférico. (Fuente: *novative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism*)

Los hallazgos de este estudio demostraron que el biocarbón esférico ($Q_0 \text{ máx} = 286 \text{ mg/g}$) exhibió una excelente capacidad de adsorción comparada con algunos otros tipos de materiales similares, como el biocarbón activado comercialmente o algunos desechos agrícolas preparados y activados. (Hai Nguyen Trana, Fatma Tomulb, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masind, Seung Han Woo, 8 febrero 2020)

En otro estudio, el cual consistía en la producción de un biocarbón a partir de lodos y hojas de desecho para la eliminación de diclofenaco, (Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping

Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019), se obtuvieron las isothermas de adsorción que se adjuntan a continuación:



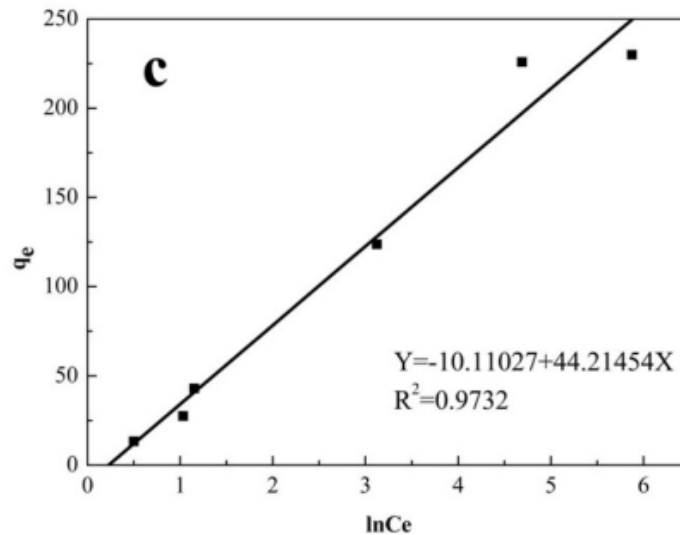


Ilustración 5.. Ajustes lineales para los modelos isotérmicos de adsorción de diclofenaco con biocarbón. A) Langmuir. B) Freundlich. C) Temkin. (Fuente: Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac)

Las figuras anteriores expresan la curva de la isoterma de adsorción en la solución de diclofenaco tratado con lodos y hojas. Evidentemente, tanto Langmuir, Freundlich y Temkin pueden encajar correctamente con el proceso. La isoterma de Temkin posee un alto valor de R^2 , 0,9732, lo que evidencia que la adsorción electrostática es un importante mecanismo de interacción entre carbón y el diclofenaco. También el valor $1/n$ de la isoterma de Freundlich refleja la viabilidad de la adsorción. En este caso el valor era de 0,508, lo cual indica que a la temperatura de 25°C es óptima para la adsorción. (Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019)

En último lugar, vamos a analizar las isotermas de adsorción obtenidas en el estudio anteriormente comentado sobre la producción de biocarbón a partir de las semillas de moringa para la eliminación de diclofenaco. (Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibrán Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019)

En general, la curva isotérmica demuestra el fenómeno de la retención de la fase acuosa a la sólida, ya que los sistemas isotérmicos hacen lo propio con la interacción entre el adsorbente y el adsorbente. Para analizar los datos experimentales, se utilizaron tres modelos isotérmicos para descubrir cómo los iones de diclofenaco son adsorbidos en la superficie del MSPB-HPO. Para esta experiencia también se recurrió al modelo Sips, el

cual es un modelo de dos parámetros que combina características tanto de los modelos de Freundlich, como de los de Langmuir.

La descripción de los datos de las isothermas de adsorción de baja concentración del modelo de Sips son similares a los de Freundlich y se producen en una capa heterogénea, mientras que en la monocapa la adsorción tiene lugar a concentraciones de adsorbente más elevadas y similares a las suposiciones del modelo de Langmuir.

El modelo de Sips viene definido por:

$$q_e = \frac{q_m(K_s C_e)^m}{1 + (K_s C_e)^m}$$

Donde q_e (mg/g) y C_e (mg/l) son la capacidad de adsorción y la concentración de diclofenaco en el tiempo de equilibrio, respectivamente. M es el exponente que está entre 0 y 1 y la afinidad de Sips es el parámetro K_s (l/mg).

En la ilustración 17 podemos ver los datos de la isoterma una vez modelada. Obtenemos que la raíz del error cuadrático medio (RMSE) y los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos para el modelo Sips son (2,842) y (0.993), así como también los del modelo de Langmuir, (5,493) y (0.979) respectivamente. Los resultados indican que la isoterma de adsorción siguió los modelos de Sips y Langmuir en comparación con otros modelos estudiados. Sin embargo, también se encontró que el existe una correlación más fuerte con el Sips que con el modelo de Langmuir, aunque ambos procesos fueron estudiados a una energía similar (la temperatura ambiente).

Los resultados demuestran que el MSPB-HPO adsorbe diclofenaco como una monocapa, sin embargo, también dispone de otras superficies de adsorción que contribuyen al proceso, por ello la concordancia con el modelo de Sips. La mayor capacidad de adsorción que reportó el modelo de Sips fue de 100,876 mg/g.

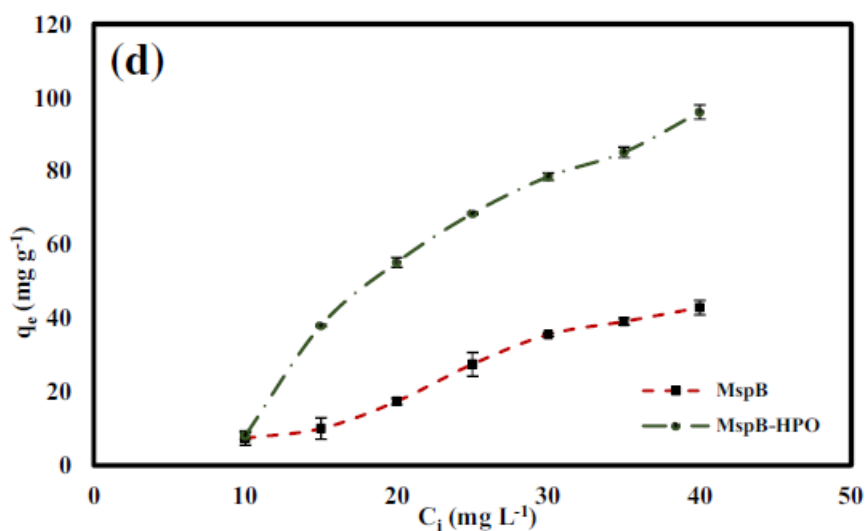


Ilustración 6. Comparativa de adsorción de diclofenaco (10-40 mg/g) por la MSPB y la MSPB -HPO (g/l) y la modelización de los datos de isotermas de adsorción de diclofenaco (2.5-100 mg/l) por MSPB-HPO (0.4 g/l) (Fuente: Modified biochar from Moringa seed powder for the removal)

Isotherm model	Parameter	Data
Sips	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	97.406
	q_e (mg g ⁻¹)	100.876
	m	0.586
	K_S (L mg ⁻¹)	0.030
	R^2	0.993
	RMSE	2.842
Langmuir	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	97.406
	q_m (mg g ⁻¹)	121.112
	K_L (L mg ⁻¹)	0.085
	R^2	0.979
	RMSE	5.493
Fruendlich	K_F (mg g ⁻¹)	19.751
	n (g L ⁻¹)	2.485
	R^2	0.915
	RMSE	10.100

Tabla 4. Datos del modelo isotérmico de eliminación de diclofenaco por MSPB-HPO. (Fuente: Modified biochar from Moringa seed powder for the removal)

4.3.3. Cinéticas de adsorción.

En el estudio sobre el biocarbón obtenido a partir de lodos y hojas de desecho (Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019), en el cual la base del mismo consistía en tomar lodo crudo en condición de humedad y someterlo a una serie de tratamientos físicos y térmicos con una serie de hojas de desecho, tras lo cual se obtuvo el carbón buscado.

En el caso de la cinética de adsorción, se comparó la capacidad de adsorción según se utilice biocarbón activado (A-BC), biocarbón no activado (U-BC) y biocarbón activado comercial (C-AC). Lógicamente, ambos adsorbentes pueden alcanzar el equilibrio de adsorción bajo las condiciones de concentración de diclofenaco expuestas anteriormente y con un tiempo de contacto de 240 minutos.

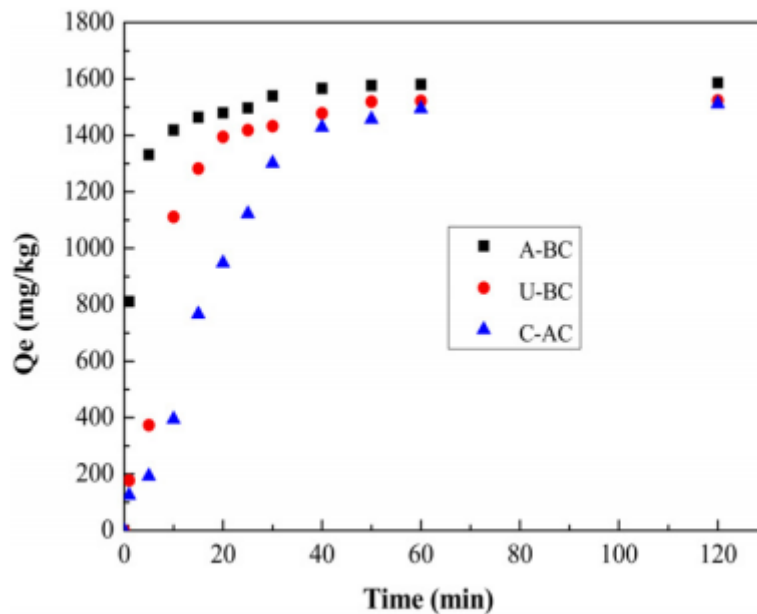


Ilustración 7. Comparación de la capacidad de adsorción a lo largo del tiempo en entre el biocarbón activado (A-BC), biocarbón no activado (U-BC) y biocarbón activado comercial (C-AC) (Fuente: Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac)

Analizando el gráfico podemos ver que la tasa de adsorción más rápida la ofrece el A-BC. Su eficiencia de adsorción puede alcanzar el 89,51% en 10 minutos, mientras que la del C-AC solo llega al 12,24% y el U-BC hasta el 70,07%.

Las ecuaciones cinéticas de pseudo-primer y pseudo-segundo orden de A-BC se muestran en la figura inferior, donde comparando el R^2 obtenido vemos que el modelo de segundo orden posee un mejor ajuste que el de primer orden, siendo sus valores de 0,9782 y 0,999 respectivamente. Esto está justificado ya que la ecuación de pseudo-segundo orden incluye la difusión de la película líquida externa, la adsorción de la superficie y la difusión interna de las partículas.

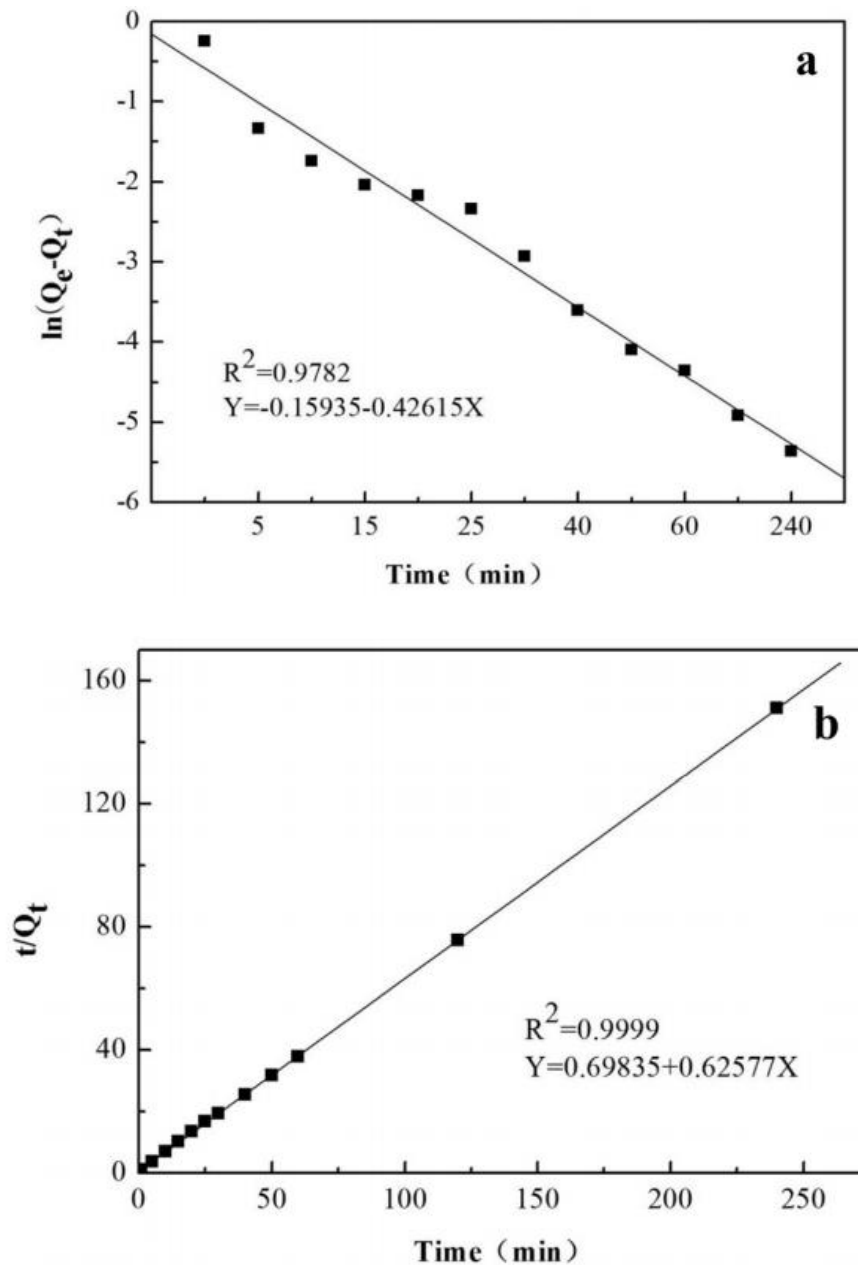


Ilustración 8. La cinética se ajusta a la adsorción de diclofenaco en el biocarbón a 25°. A) Modelo pseudo-primero. B) Modelo pseudo-segundo. (Fuente: Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac)

Otro ejemplo de cinética de adsorción que podemos ver es el obtenido en el estudio realizado para la obtención de biocarbón a partir de semillas de moringa, (Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibrán Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019), donde la influencia del tiempo de contacto en la adsorción del diclofenaco por parte de los iones

de la MSPB se analizó con el fin de obtener datos sobre la adsorción usando 40 mg/l de concentración y una dosis de 0.4 g/l de MSPB y sometido a estudio de 1 a 3000 minutos.

Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción aumento rápidamente en los primeros 30 minutos, luego continuó haciéndolo a un ritmo más lento para acabar estabilizándose en el equilibrio. En ese punto, ante la no disponibilidad de centros activos, no se sigue produciendo adsorción. La capacidad de adsorción alcanzó el valor máximo de adsorción en 95,383 mg/g y la eficiencia de eliminación presentó una tasa del 83%.

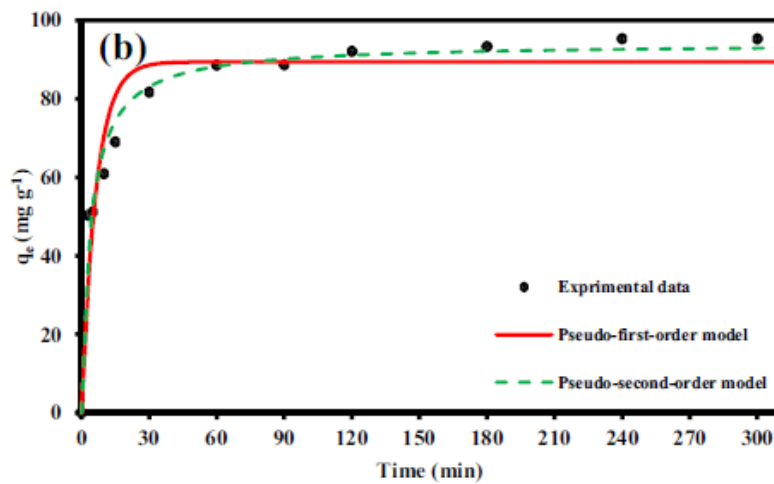


Ilustración 9. Modelado de datos cinéticos de adsorción de diclofenaco (40 mg/l) por MSPB-HPO (0,4 g/l) (Fuente: (Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibran Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019))

Los modelos cinéticos utilizados para evaluar los datos obtenidos fueron los siguientes:

Modelo de pseudo-primero orden:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Modelo de pseudo-segundo orden:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

Los datos de difusión intraparticular se analizaron según:

$$q_t = I + k_{dif} t^{0.5}$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de adsorción en mg/g a equilibrio y tiempo t (min), respectivamente. K_1 (1/min) y k_2 (g/mg min) son las constantes de la tasa de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, respectivamente. I (mg/g) es la intercepción del límite del espesor de las capas y k_{dif} (mg/g min^{0.5}) es la constante de la intrapartícula de la tasa de difusión. El resumen de los datos cinéticos de adsorción evaluados por los tres modelos se representa en la tabla 5. Los valores obtenidos en los parámetros del modelo sugieren que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor se ajusta, con una regresión de 0,989. Las diferencias entre la capacidad máxima de adsorción experimental y la calculada también determinaron que el segundo orden es el que más se ajusta a la cinética de adsorción. El modelo sugiere un proceso químico que se sustenta en intercambios iónicos entre el diclofenaco modificado por el pH y la superficie del MSPB-HPO.

Del modelo de difusión intraparticular se obtuvo que el movimiento de los iones de diclofenaco se produjo en dos fases, inicialmente una rápida y luego una lenta, que acabó estabilizada como se muestra en la ilustración 11. Estos resultados concluyen en que la difusión probablemente no fue la etapa limitante de la tasa, sino que otros factores pueden tener control en la adsorción.

Kinetic model	Parameter	Data
Pseudo-first-order	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	95.383
	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g ⁻¹)	89.474
	k_1 (min ⁻¹)	0.155
	RMSE	6.674
	R^2	0.964
Pseudo-second-order	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	94.383
	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g ⁻¹)	94.206
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.002
	RMSE	3.554
	R^2	0.989
Intra-particle diffusion	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	94.383
	k_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	3.161
	I (mg g ⁻¹)	50.950
	RMSE	7.666
	R^2	0.961

Tabla 5. Parámetros cinéticos de adsorción y datos de eliminación de diclofenaco mediante BSPB-HPO (Fuente: (Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibran Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019)

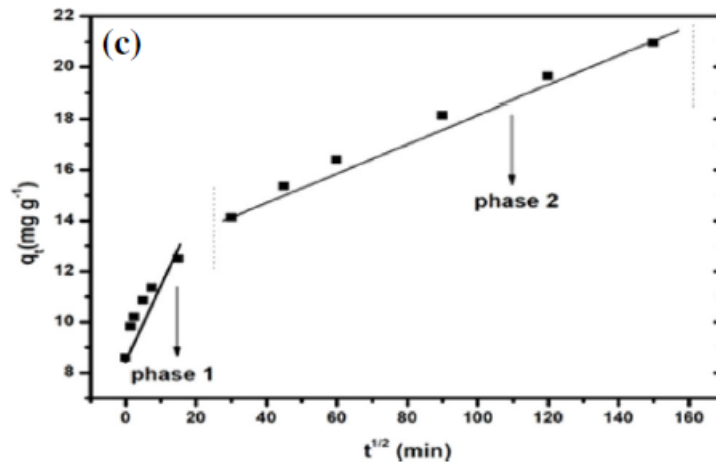


Ilustración 10. Modelo de difusión intraparticula. (Fuente: (Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibrán Iqbal y Amit Bhatnagar, Julio 2019))

4.3.4 Estudio termodinámico

Los resultados ofrecidos en el experimento sobre la adsorción de diclofenaco con carbón activado en modo batch (Marcela Andrea Espina de Franco, Cassandra Bonfante de Carvalho, Mariana Marques Bonetto, Rafael de Pelegrini Soares, Liliana Amaral Féris, 2018) fueron los siguientes:

T (K)	ΔG^0 (J mol ⁻¹)	ΔH^0 (J mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹)	R ²
298	-9088.5	27760.5	62.692	0.9996
308	-8429.2			
318	-7836.1			

Ilustración 11. Parámetros termodinámicos en el proceso de adsorción de diclofenaco con carbón activado. (Fuente: Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling)

En la tabla resumen podemos ver que el valor de la energía de Gibbs (ΔG^0) es negativo, lo cual nos indica que la adsorción de diclofenaco en carbón activado ocurre de forma espontánea a las temperaturas estudiadas. También se observa como este valor disminuye conforme se aumenta la temperatura. La entalpia del proceso (ΔH^0) resultó ser positiva, expresando que se trata entonces de una reacción endotérmica. El valor positivo de la entropía (ΔS^0) indica un aumento en el desorden de la interfaz solido/liquido durante el proceso de adsorción y el aumento del grado de libertad de las especies que son adsorbidas. (Marcela Andrea Espina de Franco, Cassandra Bonfante de

Carvalho, Mariana Marques Bonetto, Rafael de Pelegrini Soares, Liliana Amaral Féris, 2018)

Por otro lado, otro estudio que también ofrece datos sobre el estudio termodinámico de la adsorción es el realizado para la consecución de un biocarbón esférico para la adsorción de paracetamol (Hai Nguyen Trana, Fatma Tomulb, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masind, Seung Han Woo, 8 febrero 2020), los cuales se ofrecen a continuación:

Temperature (K)	K_C	van't Hoff equation	Thermodynamic parameters		
			ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol \times K)
Non-spherical biochar					
283	24284	$y = 1346x + 5.34$	-23.8	-11.2	0.044
298	19009	$(R^2 = 0.999)$	-24.4		
323	13469		-25.5		
Spherical biochar					
283	26587	$y = 1642x + 4.33$	-24.0	-13.7	0.039
298	17065	$(R^2 = 0.950)$	-24.1		
323	12731		-25.4		

Tabla 6. Parámetros termodinámicos para la adsorción de paracetamol en biocarbón esférico y no esférico. (Fuente: Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism)

El efecto de la temperatura en el proceso de adsorción se estudió a diferentes concentraciones iniciales del contaminante, dónde se observó que generalmente la capacidad de adsorción disminuyó conforme se aumentó la temperatura de la solución de 10°C a 50°C, lo cual sugiere que el proceso de adsorción se favorece a temperaturas bajas.

El cálculo de los resultados confirmó que el proceso se produce de forma espontánea, pues se libera energía (ΔG° negativa). Además, el valor negativo de la entalpía, ΔH° , indica que el proceso de adsorción del paracetamol ocurre de forma exotérmica. También se observa que la constante de equilibrio, K_C , disminuye conforme aumenta la temperatura. Por último, un aumento de la entropía, ΔS° , sugiere que la disposición del paracetamol en la interfaz del biocarbón pasa a ser más desordenada durante el proceso

de adsorción. (Hai Nguyen Trana, Fatma Tomulb, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masind, Seung Han Woo, 8 febrero 2020)

4.3.5 Estudio del acondicionamiento de la biomasa y su efecto en su eficiencia

En esta oportunidad vamos a comparar el efecto que tiene la manera en la que fue producido el biocarbón sobre las capacidades de eliminación que este mostrará posteriormente.

En el estudio ofrecido por (Yoong, Yee How, 2020) sobre la obtención de un biocarbón a partir de magnetita/quitosano de la biomasa para la eliminación de diclofenaco, lo que se hizo fue preparar el bioadsorbente de forma que primero se obtuvo el carbón activado a partir de la cáscara de arroz, luego la magnetita quitosano y por último ya el complejo de carbón activado magnetita/quitosano, de la forma que se explica a continuación:

Para la preparación del carbón activado a partir de la cáscara de arroz (RHAC) lo que se hizo fue introducir 25g de cáscara de arroz mezclado con ácido nítrico 1M y someterse a agitación durante 24 horas. Después de lavar con agua desionizada, la cáscara se dejó secar a temperatura ambiente. Tras esto, la muestra obtenida se mezcla con dióxido de sodio 1M y se agita nuevamente durante 24 horas, seguido de un nuevo ciclo de filtrado y secado. El resultado es calentado en un horno a 400° C durante 4 horas y así obtener carbono. Una vez obtenido, se mezcla nuevamente con NaOH 1M durante 20 minutos, se lava y se seca. Más tarde se añade hidróxido de potasio al carbono, que se calentara a 650° en una atmosfera de nitrógeno. Finalmente, el carbón activado obtenido se lava con agua destilada para conseguir un pH neutro y se deja secar en el horno.

Por otro lado, la magnetita quitosano (MCS) se obtiene preparando 0.1 g de nanopartícula de Fe_3O_4 disuelto en un 1% de solución acética. Tras esto, se añaden 0.2 g de quitosano a la solución. Esto se remueve durante 90 minutos, tras los cuales un 25% de glutaraldehído se deposita en la mezcla y se agita a 70°C hasta que la solución se precipita. El último paso consiste en secar la muestra a 70 °C durante 3 horas.

Por último, para la preparación del compuesto de carbón activado magnetita/quitosano (MACCS) se siguen pasos muy similares a los de la obtención de la magnetita quitosano.

La diferencia reside en que se comienza añadiendo 0.1 g de carbón activado de la cascara de arroz y 0.1g de nanopartícula de Fe_3O_4 se añaden en el 1% de la solución acética. Eso se repitió de forma similar variando el peso del carbón y el quitosano para obtener diferentes proporciones (1:1, 1:2, 1:3, 1:4)

Una vez conseguidos los biocarbones, vamos a proceder a analizar el efecto de su producción en la eficiencia de adsorción de los mismos: en primer lugar, con un estudio de electroscopía electrónica y luego analizando sus rendimientos de adsorción.

Según el análisis del espectrómetro de infrarrojos con la transformada de Fourier (FTIR), el cual se muestra en la ilustración inferior, se observan variaciones significativas en entre los RHAC y los adsorbentes modificados. Sin embargo, las variaciones entre el MCS y MACCS fueron menos importantes debido a la presencia de una alta cantidad de quitosano. La presencia de picos en la región de banda de $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ también indica la presencia de grupos carbonilo que se atribuyen a los grupos aromáticos de lignina y hemicelulosas de las estructuras de RHAC. Además, el grupo N-N obtuvo datos en torno a los 1635 cm^{-1} , tanto en MCS como en MACCS, lo cual tiene que ver con la presencia de una amina primaria. También hay que considerar la presencia de grupos hidroxilo y amino a la hora de formar interacciones por puentes de hidrogeno con los grupos funcionales de contaminantes farmacéuticos.

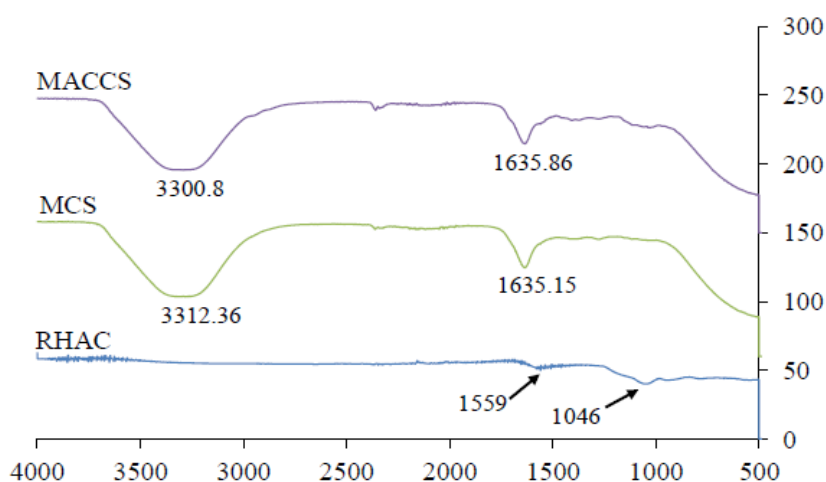


Ilustración 12. Análisis del espectrómetro de infrarrojos con la transformada de Fourier (FTIR) (Fuente: (Yoong, Yee How, 2020))

La electroscopía electrónica de barrido se utilizó para examinar la morfología de la superficie de los bioadsorbentes. El RHAC acabó teniendo una estructura porosa altamente desarrollada con mesoporos regulares. La morfología de la superficie del MCS y MACCS muestra que las nanopartículas de Fe_3O_4 se depositaron al azar en ambos bioadsorbentes. Mientras tanto, el carbón activado estaba cubierto de gel de quitosano reticulado. Se demostró que las partículas de Fe_3O_4 se impregnaron perfectamente en el carbón durante el proceso de composición, lo cual da como resultado que el quitosano genera una capa de matriz rígida sobre el carbón activado, lo cual aumenta sus sitios de adsorción por superficie.

En cuanto a los rendimientos de adsorción obtenidos, se muestra:

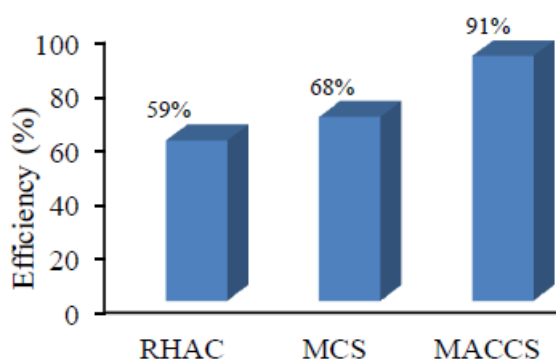


Ilustración 13. Eliminación de diclofenaco por RHAC, MCS y MACCS. (Fuente: (Yoong, Yee How, 2020))

El gráfico muestra que la eficiencia de eliminación de diclofenaco fue relativamente mayor cuando se usaba MACCS como bioadsorbente en comparación con el RHAC y MCS. El máximo alcanzable por cada uno de los tres bioadsorbentes fue de 91%, 68% y 59%, respectivamente, a un pH de 6.8. La alta capacidad de adsorción del MACCS es debido a su alta porosidad y a la abundancia de grupos funcionales de aminas que aporta el quitosano, como ya vimos anteriormente.

Ahora, analizaremos los datos recogidos en las experiencias de (Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019), donde veremos también el efecto que tiene la preparación del biocarbón en sus propiedades.

Para la preparación y activación del biocarbón lo que se hizo fue tomar el lodo crudo, con una humedad en torno al 65%, y se aplastó en una máquina de moler suelos y luego

ser tamizado a través de una pantalla de 100 mallas. Las hojas fueron recogidas durante el otoño y el invierno y los residuos se lavaron, primero con ultrasonidos, y luego se sometieron al proceso de la máquina y el tamiz.

El lodo pretratado y las hojas en polvo se colocaron en el crisol y se cubrieron por un exceso de nitrógeno, para luego ser colocados en un horno de tipo caja, donde la temperatura de reacción se fijó entre 200-500 °C a un ritmo de 6° por minuto. El biocarbón se obtuvo después de una pirólisis de 1 a 5 horas. La preparación óptima de los parámetros del biocarbón se evaluó por el valor del yodo y el rendimiento del carbón. Los pasos para la determinación del yodo se resumen en poner 0,5 gramos de muestra en un matraz cónico con tapón de 250ml y añadir 10ml de ácido clorhídrico al 5%. Esta muestra se calentó hasta el punto de ebullición durante 30±2 segundos en un horno eléctrico.

Tras esto, se dejó enfriando a temperatura ambiente y se añaden 50 ml de solución estándar de yodo al matraz. Se tapa el frasco y se hace oscilar durante 15 minutos tras los cuales se filtra en el vaso de precipitados. Estos 10 ml de filtrado se adsorbente en un frasco cónico de boca ancha de 250ml que contendrá 100 ml de destilados de agua. Finalmente, la solución estándar de tiosulfato de sodio es la que fue usada para la titulación. El valor del yodo en el biocarbón fue calculado en relación con el volumen de tiosulfato de sodio consumido en el proceso.

Tras un tiempo de activación de 24 horas, los cuatro reactivos (ácido clorhídrico, fosfórico, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno) fueron usados para activar el biocarbón producido, pero aplicados en diferentes concentraciones. La eficiencia de la adsorción del diclofenaco y el coste que supone la producción del carbón son tomados en consideración para calcular el activador óptimo y el método a utilizar. Además, para poder entender la importancia y el efecto de la activación del biocarbón en la adsorción de diclofenaco, varias concentraciones de ácido clorhídrico (9, 18 y 36%), fosfórico (21 y 43%) y peróxido de hidrógeno (10 y 20%) fueron estudiadas como sustancias activadoras para comprobar sus diferentes impactos.

Para comenzar, vamos a analizar el efecto que tiene la temperatura de pirólisis en la producción sobre el rendimiento del carbón, también relacionándolo con la cantidad de yodo usada en el proceso

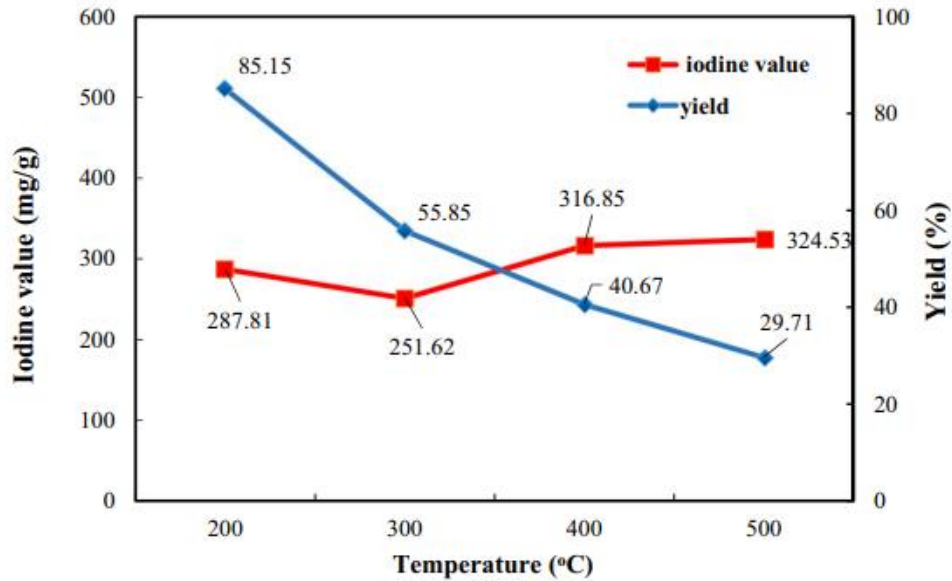


Ilustración 14. Influencia de la temperatura de pirólisis en la preparación de biocarbón. En azul la evolución del rendimiento (yield) y en rojo la cantidad de yodo (iodine value). (Fuente: (Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019))

Vemos que un aumento de la temperatura (200 a 500 °C) supone una disminución del rendimiento del carbón del 85,15 al 29,71% cuando el yodo aumenta de 287,81 mg/g a 324,53 mg/g. La pirólisis y su temperatura resultaron ser un factor importante en la obtención del carbón ya que afecta a las propiedades químicas y físicas del mismo, ya que un aumento de la temperatura hace que el grado de carbonización del biocarbón aumente. Como consecuencia de esto el número de microporos aumenta también y eso lleva a un aumento del valor del yodo. En definitiva, un aumento de temperatura disminuye el rendimiento del carbón, pero el contenido de carbono, el de cenizas, la superficie específica, el área y la porosidad del biocarbón aumentan. Por todo esto, la temperatura óptima determinada para la preparación fue la de 200 °C.

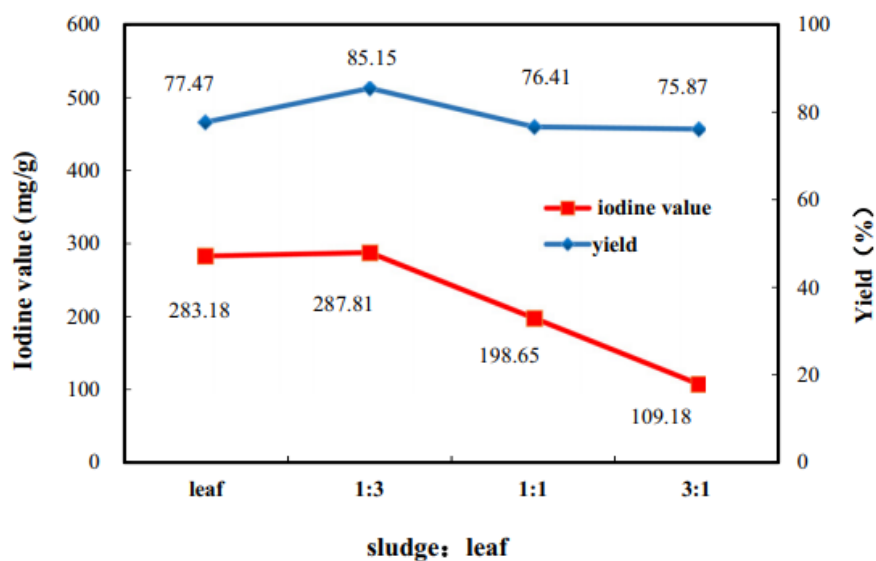


Ilustración 15. Influencia del lodo (sludge) y la proporción de hojas (leaf) en la preparación de biocarbón. En azul la evolución del rendimiento (yield) y en rojo la cantidad de yodo (iodine value). (Fuente: (Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019))

En la ilustración 16 comprobamos la influencia que tiene el lodo y la cantidad de hojas usadas en la preparación del biocarbón. Se observa cómo un aumento en el contenido de la hoja en la relación lodo/hoja, tanto el valor del yodo como el rendimiento presentado por el biocarbón aumentan para más tarde disminuir. Cuando la relación es 1:3, el valor del yodo es de 287,81 mg/g y el rendimiento del biocarbón es de 85,15%. Si suponemos que esto es debido a la diferencia de composición entre el lodo y la hoja, el contenido volátil del lodo resulta relativamente bajo.

También se descubrió que añadir residuos de piel o cascaras también ayuda a mejorar el contenido de carbono en los lodos activados, aumentando también la cantidad de carbono en la pirólisis del biocarbón y con ello aumentando la adsorción y el rendimiento de este. Una misma prueba utilizando lodo y paja dio resultados opuestos, pues al aumentar la cantidad de paja, el contenido de carbono también lo hacía, pero arrastrando una reducción en la propiedad de adsorción. Gracias a esto se llegó a la conclusión de que la relación entre el lodo y la hoja era un parámetro clave para el rendimiento de adsorción del biocarbón.

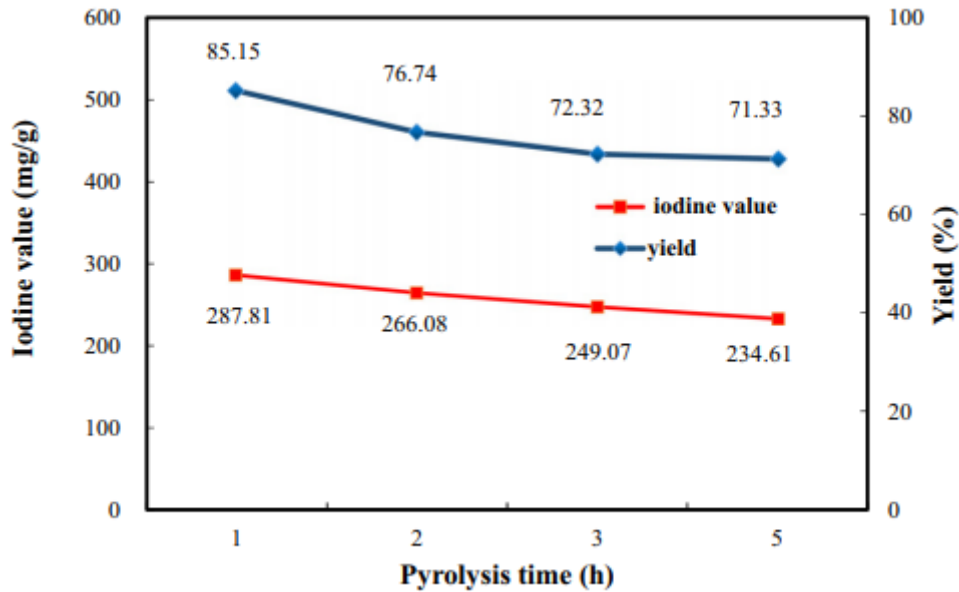


Ilustración 16. Influencia del tiempo de pirólisis en la producción del biocarbón. En azul la evolución del rendimiento (yield) y en rojo la cantidad de yodo (iodine value) (Fuente: (Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019))

Por último, en la ilustración 17 se expone la influencia del tiempo de la pirólisis en la preparación. Como ya vimos, el tiempo de pirólisis influye en el rendimiento del biocarbón. Un aumento del tiempo de pirólisis puede modificar la estructura de los poros, aumentándola, sin embargo, no podría seguir aumentando más allá de un cierto tiempo de pirólisis. En este caso en particular se encontró que el rendimiento y el valor de yodo máximo se daban tras 1 hora de pirólisis. La suposición es que, tras el pretratamiento y el proceso de tamizado, el tamaño de las partículas del lodo y de las hojas son los suficientemente pequeñas como para efectuar una pirólisis rápida.

En conclusión, la condición óptima para la producción de biocarbón se resume en: una temperatura de pirólisis de 200 °C, una relación lodo/hoja 1:3 y un tiempo de pirólisis de 1 hora. Usando estos parámetros, el máximo de yodo y el rendimiento que se alcanzó fue de 287,81 mg/g y 85,15%, respectivamente.

Activation reagents	DFC adsorption efficiency (%)	Equilibrium absorption capacity (mg/kg)
Unactivated biochar	58.4	465.10
9% HCl	100	783.31
18% HCl	100	787.67
36% HCl	100	790.81
21% H ₃ PO ₄	100	788.99
43% H ₃ PO ₄	100	779.81
25% H ₂ SO ₄	100	785.39
45% H ₂ SO ₄	100	783.12
10% H ₂ O ₂	76.8	609.35
20% H ₂ O ₂	77.8	609.71

Condition: biochar dosage: 0.05 g; DFC concentration: 10 mg/L; Volume of DFC solution: 8 mL.

Tabla 7. Comparación de la eficiencia de adsorción de diclofenaco por varios reactivos de activación. (Condiciones: dosis de biocarbón: 0,05g, concentración de diclofenaco: 10 mg/g, volumen de disolución de diclofenaco: 8 ml)

(Fuente: (Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng, 22 noviembre 2019))

Por último, en la tabla 7 se expone la comparativa entre la eficiencia de adsorción de diclofenaco y el tipo de reactivo de activación utilizado. Esto nos demuestra que el reactivo de activación tiene un peso importante en la eficiencia de adsorción del biocarbón. Tras 12 horas de adsorción, el 100% del diclofenaco puede ser eliminado de las soluciones usando biocarbón activado por HCl (9, 18 y 36%), H₃PO₄ (21 Y 43%) y H₂SO₄ (25 y 45%). Comparado esto con el biocarbón no activado (58,4% de eficiencia de adsorción de diclofenaco), así como también teniendo en cuenta la seguridad del proceso y el valor económico del mismo, se llegó a la conclusión de que el mejor activador para el biocarbón era el HCl 9%.

Por último, en la siguiente tabla adjunta, se han resumido los parámetros y los resultados más relevantes que se han obtenido en las revisiones realizadas, atendiendo a los diferentes estudios analizados y a las características comunes entre ellos.

Estudio	Parámetro	Valor
Carbón activado en modo batch	$q_{m\acute{a}x} \left(\frac{mg}{g}\right)$	36.23 (T=298 K)

Carbón activado producido con quitosano (MACCS)	Tasa eliminación diclofenaco	91%
	pH óptimo	2.5
Biocarbón a partir de lodos y hojas de desecho	$q_e \left(\frac{mg}{g}\right)$ sin activación del biocarbón	465.10
	Tasa eliminación de diclofenaco sin activación	58.41 %
	$q_e \left(\frac{mg}{g}\right)$ con activación del biocarbón con de HCL 9%	783.31
	Tasa eliminación de diclofenaco con activación con HCL 9%	85.15%
Biocarbón modificado con semillas de moringa (MSPB-HPO)	$q_{máx\ SIPS} \left(\frac{mg}{g}\right)$	100.876
	$q_e \left(\frac{mg}{g}\right)$ para pH=5	95.85
	Tasa de eliminación	82.8%
Biocarbón esférico en eliminación de paracetamol	$q_{máx} \left(\frac{mg}{g}\right)$	286

Tabla 8. Principales parámetros observados en el estudio de la adsorción de diclofenaco por diferentes adsorbentes.

CAPÍTULO 5:

CONCLUSIONES

Capítulo 5: Conclusiones

Tras la revisión sobre los principales métodos de eliminación de contaminantes emergentes en efluentes acuosos, así como también las técnicas de adsorción de diclofenaco, se han establecido las siguientes conclusiones:

En primer lugar, se ha observado que los métodos más estudiados en la actualidad son los que utilizan tanto carbón activado como biocarbón producido a partir de biomásas de desecho.

También se determina que no existe un pH óptimo para el proceso de adsorción usando los adsorbentes analizados, únicamente podemos concluir que el proceso se ve favorecido principalmente en entornos ácidos.

En lo correspondiente a las isotermas de adsorción, no se ha llegado a un punto concluyente en lo referido a cuál de todas describe de manera más óptima el equilibrio de adsorción de los estudios analizados, aunque podemos indicar que la isoterma de Langmuir coincidió con ser el modelo más acertado en dos de los estudios analizados.

Sobre el estudio termodinámico hay un punto en común evidente, el proceso de adsorción ocurre de manera espontánea, que conlleva siempre un aumento de entropía y que el valor de la entalpía del proceso depende de las condiciones en las que se realice el mismo, al menos en base a lo analizado en la revisión presente.

Las cinéticas de adsorción estudiadas, ambas coincidieron en que el modelo pseudo-segundo orden era el que mejor se ajustaba a la velocidad de adsorción del diclofenaco por cada adsorbante estudiado.

También se puede concluir en base a los resultados recogidos en la tabla número 8 que, para carbones activados o biocarbones sometidos a un proceso previo de activación, el valor de la tasa de eliminación de diclofenaco para cada uno de los procesos estudiados siempre resultó por encima del 80%.

Por último, se observó que el acondicionamiento de la biomasa para la obtención del biocarbón buscado en cada experiencia posee un peso relevante en las propiedades de adsorción de este una vez tratado. Factores como el tiempo de pirólisis, la temperatura, la relación de composición de las mezclas y la decisión de activar o no previamente el

biocarbón antes de usarlo resultaron tener un impacto importante a la hora de mejorar las características del adsorbente.

CAPÍTULO 6:

REFERENCIAS

Referencias

- Acero, J.L., Benitez, F.J., Real, F.J. et al. (2015). Elimination of Selected Emerging Contaminants by the Combination of Membrane Filtration and Chemical Oxidation Processes. *Water Air Soil Pollut* .
- Afrouz Bagheri, Emmanuel Abu-Danso, Jibrán Iqbal y Amit Bhatnagar. (Julio 2019). Modified biochar from Moringa seed powder for the removal of diclofenac from aqueous solution. *The Author*, 7318-7323.
- Agunbiade, F.O., Moodley, B. (2014). Pharmaceuticals as emerging organic contaminants in Umgeni River water system, Kwazulu-Natal, South Africa. *Environ*, 186, 7273-7291.
- Andrea I. Schäfer, Ime Akanyeti, Andrea J.C. Semião. (2011). Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 164, Issues 1–2, 100-117.
- Arshadi, M., Mousavinia, F., Abdolmaleki, M.K., Amiri, M.J., Khalafi-Nezhad, A. (2017). Removal of salicylic acid as an emerging contaminant by polar nano-dendritic adsorbent from aqueous media. . *Colloid Interface Sci.*, 138-149.
- B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania. (2010). Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 5171-5175.
- Bessa, E., Sant'Anna, G.L., Dezotti, M. (2001). Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Environ*, 125-134.
- Bolton, J.R, Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. . (1996). Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. . 13-17.
- Bossmann, S.H., Oliveros. E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Braun, A.M. . (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. .
- Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical. *Elsevier*, 6570–6631.
- Brink, A., Sheridan, C.M., Harding, K.G. (2017). The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents: a performance and kinetic study. *Environ*, 107, 206-215.

- Carmalin Sophia A., Eder C. Lima. (16 de Diciembre de 2016). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Elsevier*, págs. 1-8.
- Chella Santhosh, Venugopal Velmurugan, George Jacob, Soon Kwan Jeong, Andrews Nirmala Grace, Amit Bhatnagar. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 1116-1137.
- Cornelius Rimayi, David Odusanya, Jana M. Weiss, Jacob de Boer, Luke Chimuka. (25 de Junio de 2018). Contaminants of emerging concern in the Hartbeespoort Dam catchment and the uMngeni River estuary 2016 pollution incident, South Africa. *Elsevier*, pág. 1009.
- Crane, M. W. (2006). Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Total Environ.*, 367, 23-41.
- Dahman, Y., Bayan, A., Volynets, B., Ghaffari, N. (2017). Nanotechnology and Functional Materials for Engineers. *Elsevier*, 145-173.
- Daniel Gerrity, Sujanie Gamage, Janie C. Holady, Douglas B. Mawhinney, Oscar Quiñones, Rebecca A. Trenholm, Shane A. Snyder. (2011). Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection,. Volume 45, Issue 5, 2155-2165.
- Domènech, X., Jardim, W.F., Litter, M.I. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En M. S. Blesa, *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. (págs. 7-34). Madrid : CIEMAT.
- Dores, R., Hussain, A., Katebah, M., Adham, S. (2012). Using advanced water treatments technologies to treat produced water from the petroleum industry. *Society of Petroleum Engineers (SPE) International Production and Operations Conference and Exhibition*. Doha, Qatar.
- Europea, U. (2013). *Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013 , por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas .*
- García-Rodríguez, A., Matamoros, V., Fontàs, C., Salvadó, V. (2014). The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review. *Environ Sci Pollut Res*, 21, 11708–11728 .

- Gogate, P.R., Pandit, A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. . 501-551.
- Goslich, R., Dillert, R., Bahnemann, D. (1997). Solar water treatment: principles and reactors. 4, 137-148.
- Hai Nguyen Trana, Fatma Tomulb, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masind, Seung Han Woo. (8 febrero 2020). Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. *Elsevier*, 2; 10-11.
- Hao Zhang, Yao-Jen Tu, Yan-Ping Duan, Jin Liu, Weidi Zhi, Yu Tang, Li-Shan Xiao, Liang Meng. (22 noviembre 2019). Production of biochar from waste sludge/leaf for fast and efficient removal of diclofenac. *Elsevier*, 1-7.
- Hongbo Peng, Bo Pan, Min Wu, Ying Liu, Di Zhang, Baoshan Xing. (2012). Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: Hydrophobicity- and structure-controlled process. *Journal of Hazardous Materials*, 89-96.
- Hu X, Cheng Z. (2015). Removal of diclofenac from aqueous solution. *Chemical Engineering*, 23:1551-1556.
- Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z.,. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. . *Low Carbon Technol*, 361-377.
- Ilke Muylaert, An Verberckmoes, Jeroen De Decker, Pascal Van Der Voort. (2012). Ordered mesoporous phenolic resins: Highly versatile and ultra stable support materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 39-51.
- Jian-er Zhou, Qibing Chang, Yongqing Wang, Jinming Wang, Guangyao Meng. (2010). Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO₂ modified Al₂O₃ microfiltration membrane. *Separation and Purification Technology*, 243-248.
- Jiang M, Yang W, Zhang Z. (2015). Adsorption of three pharmaceuticals on two magnetic ion-exchange resins. *Environment Science*, 31: 226-234.
- Joana F.J.R. Pesqueira, M. Fernando R. Pereira, Adrian M.T. Silva. (14 de marzo de 2020). Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review. *Elsevier*, págs. 2-3.

- Kiran Dhangar, Manish Kumar. (18 junio 2020). Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. *Elsevier*, 2-7.
- Klasson, K.T., Tsouris, C., Jones, S.A., Dinsmore, M.D., Walker, A.B., Paoli, D.W., Robinson, S.M. . (2002). Ozone treatment os Soluble Organics in Producesd Water. . *Petroleum Enviromental Research Forum Project*. .
- Klatte, S. S.-C. (2017). Pharmaceuticals in the environment -a short review on options to minimize the exposure of humans, animals and ecosystems. . *Chem. Pharm.* , 5, 61-66.
- Klidi, N., Proietto, F., Vicari, F., Galia, A., Ammar, S., Gadri, A., Scialdone, O. (2019). Electrochemical treatment of paper mill wastewater by electro-Fenton process. *Elsevier*, 841, 166–171.
- Litter, M. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. . 325-266.
- Lizhang Wang, N. Balasubramanian. (2009). Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 763-768.
- Lopez, J.L, Garc, F.S, Capparelli, A.L., Oliveros, E., Hashem, T.M., Braun, A.M. (2000). Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3, 5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. *Photochem. Photobiol.*, 177-184.
- López-Doval, J.C., Montagner, C-C., de Albuquerque, AF., Mochini-Carlos V, V., Umbuzeiro, G., Pompeo, M.,. (2017). Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: spartial distributions and risk assessment. *Elsevier*, 1307-1324.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., Amor, C., Prieto-Rodríguez, L., Maldonado, M.I., Malato, S. (2012). Tertiary treatment of pulp mill wastewater by solar photo-Fenton. *Elsevier*, 225, 173-181.
- Luong N. Nguyen, Faisal I. Hai, Jinguo Kang, William E. Price, Long D. Nghiem. (2012). Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor–granular activated carbon (MBR–GAC) system. *Bioresource Technology*, 169-173.
- M.A. Elbagerma, Gholamhassan Azimi, H.G.M. Edwards, A.I. Alajtal, I.J. Scowen,. (2010). In situ monitoring of pH titration by Raman spectroscopy. *Elsevier*, 1403-1410.

- Mandeep, Hao Liu, Jianfei Luo, Pratyosh Shukla. (s.f.). Effluents detoxification from pulp and paper industry using microbial engineering and advanced oxidation techniques. *Elsevier*, 6-7.
- Marcela Andrea Espina de Franco, Cassandra Bonfante de Carvalho, Mariana Marques Bonetto, Rafael de Pelegrini Soares, Liliana Amaral Féris. (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Elsevier*, págs. 145-152.
- Matamoros V., Bayona J.M. (2007). Behavior of Emerging Pollutants in Constructed Wetlands. En P. M. Barceló D., *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste. The Handbook of Environmental Chemistry* (pág. vol 5S/2). Springer, Berlin.
- Mohammad Boshir Ahmed, John L. Zhou, Huu H. Ngo, Wenshan Guo, Mengfang Chen. (2016). Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*, 836-851.
- Mohammad Boshir Ahmed, John L. Zhou, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Nikolaos S. Thomaidis, Jiang Xu. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 274-298.
- Mphahlele, K., Onyango, M.S., Mhlanga, S.D. (2010). Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/ β -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2619–2630.
- Ngoc Han Tran, Taro Urase, Huu Hao Ngo, Jiangyong Hu, Say Leong Ong. (2013). Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants,. *Bioresource Technology*, 721-731.
- Pascal S. Thue, Eder C. Lima, Joseph M. Sieliechi, Caroline Saucier, Silvio L.P. Dias, Julio C.P. Vaghetti, Fabiano S. Rodembusch, Flávio A. Pavan. (2017). Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163-175.

- Pathak, P.D., Mandavgane, S.A. (2015). Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: application in citric acid adsorption. *Environmental Chemical*, 3, 2435-2447.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Espulgas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B Environ.*, 47 (4), 219-256.
- Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J.A., Domènech, X., Peral, J. (s.f.). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Environ*, 36 (1), 63-74.
- Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedín, K.C., Souza, L.S., Martins, A.C., Silva, T.L., Santos Junior, O.O., Visentainer, J.V., Almeida, V.C. (2016). NaOH activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Elsevier*, 288, 778-788.
- Philippopoulos, C.J., Pouloupoulos, S.G. . (2003). Photo-assited oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide. . 201-210.
- Pidlisnyuk, V.V., Marutovsky, R.M., Radeke, K.H., Klimenko, N.A. (2003). Biosorption processes for natural and waste water treatment–part II: experimental studies and theoretical model of a biosorption fixed bed. *Engineering in life sciences* , 3 (11), 439-445.
- Ribeiro, J.P., Marques, C.C., Portugal, I., Nunes, M.I.,. (2020). AOX removal from pulp and paper wastewater by Fenton and photo-Fenton processes: a real case-study. *Elsevier*, 6, 770-775.
- Rosales, E., Mejide, J., Tavares, T., Pazos, M., Sanromán, M.A. (2016). Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. . *Elsevier*, 101, 61-71.
- S. Jiménez, M.M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras. (25 de octubre de 2017). State of the art of producted water treatment. *Elsevier*, págs. 198-199.
- Sauvé, S., Desrosiers, M.,. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chem Cent*.
- Sellaoui, L., Lima, E.C., Dotto, G.L., Lmanine, A.B. . (2017). Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: equilibrium and positional entropy studies. *Mol. Liq.*, 234, 375-381.

- Serpone, N. (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. .
- Silvia Álvarez Torrellas, Rafael García Lovera, Néstor Escalona, Catherine Sepúlveda, José Luis Sotelo, Juan García. (2015). Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 788-798.
- Töre G.Y., Meriç S., Lofrano G., De Feo G. (2012). Removal of Trace Pollutants from Wastewater in Constructed Wetlands. *SpringerBriefs in Molecular Science*.
- Torrellas, S.A., Ribeiro, R.S., Gomes, H.T., Ovejero, G., Garcia, J. (2016). Removal of antibiotic compounds by adsorption using glycerol-based carbon materials. . *Chemical Eng.*, 277-288.
- Tran, H.N., Lee, C.-K., Nguyen, T.V., Chao, H.-P. (2018). Saccharide-derived microporous spherical biochar prepared from hydrothermal carbonization and different pyrolysis temperatures: synthesis, characterization, and application in water treatment. *Elsevier*, 2747-2760.
- Vasilios G. Samaras, Athanasios S. Stasinakis, Daniel Mamais, Nikolaos S. Thomaidis, Themistokles D. Lekkas,. (2013). Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 259-267.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., Bazzicalupi, C. (2010). Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Elsevier*, 135-142.
- Wong, S., Lim, Y., Ngadi, N., Mat, R., Hassan, O., Inuwa, I.M., Mohamed, N.B., Low, J.H. (2018). Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Powder Technology* , 878-886.
- Yoong, Yee How. (2020). Magnetite activated carbon/chitosan composite from biomass for. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ, SCI: 463 012183*, (págs. 2-6).
- Ze-hua Liu, Yoshinori Kanjo, Satoshi Mizutani. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review,. *Science of The Total Environment*, 731-748.

