



Universidad de Concepción



FACULTAD DE CIENCIAS  
AMBIENTALES

# TRANSFORMACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS TRAZAS A TRAVÉS DE OZONIZACIÓN CATALÍTICA CON CARBÓN ACTIVADO: COMPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS DE DIFERENTES CARACTERÍSTICAS

Habilitación presentada para optar al título de  
**Ingeniero Ambiental**

**DANIELA CONSTANZA VILLARROEL MATAMALA**

Profesora guía: Dra. Ana Carolina Baeza Freer

Profesor co-guía: Dr. Alfred Rossner Campos

Profesor comisión: Dr. Ricardo Figueroa Jara

Concepción, Chile

2019



**“Transformación de contaminantes orgánicos trazas a través de ozonización catalítica con carbón activado: Comparación de carbones activados de diferentes características.”**

**PROFESOR GUÍA:** Dra. CAROLINA BAEZA FREER  
**PROFESOR CO - GUÍA:** Dr. ALFRED ROSSNER CAMPOS  
**PROFESOR COMISIÓN:** Dr. RICARDO FIGUEROA JARA

**CONCEPTO: APROBADO CON DISTINCIÓN MÁXIMA**

Conceptos que se indica en el Título

- ✓ Aprobado por Unanimidad : (En Escala de 4,0 a 4,9)
- ✓ Aprobado con Distinción (En Escala de 5,0 a 5,6)
- ✓ Aprobado con Distinción Máxima ( En Escala de 5,7 a 7,0)

**Concepción, abril de 2019.**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Dios por ser mi guía y fortaleza.*

*A mi familia por toda la alegría que traen a mi vida, en especial a mis padres, Gladys y Gabriel, por apoyarme en todo, por ser ejemplos de responsabilidad y educarme desde pequeña con valores y principios, los cuales llevaré conmigo en todo el camino que ha de venir.*

*A mis amigos de siempre y también a los que conocí en la universidad, por hacer de mi estadía acá, lejos de casa, algo mucho más ameno. A mi pareja por darme ánimo y apoyo durante todo el desarrollo de esta tesis.*

*También a mis profesores guías, Carolina Baeza y Alfred Rossner, por la buena disposición y conocimiento entregado, por sus exigencias que hicieron sacar más de lo que yo misma creía que podía dar.*

*Al Centro de Biotecnología, por la confianza al permitirme realizar ahí la parte experimental de esta tesis. En especial a los químicos analistas Nataly Moreno y Eduardo Troncoso, por la disposición a ayudarme y ser grata compañía.*

## ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS .....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iv
NOMENCLATURA .....	vi
RESUMEN .....	vii
1. INTRODUCCIÓN .....	1
HIPÓTESIS.....	3
OBJETIVOS.....	3
General.....	3
Específicos .....	4
2. ANTECEDENTES .....	4
2.1 Contaminantes Orgánicos Traza.....	4
2.2 Problemática Ambiental .....	5
2.3 Contaminantes Modelo .....	8
2.3.1 Atrazina .....	8
3.3.2 Ibuprofeno .....	10
2.4 Sistemas de tratamiento .....	13
2.4.1 Convencional de agua potable en Chile .....	13
2.4.2 Tratamientos no convencionales en Chile.....	14
3. METODOLOGÍA .....	28
3.1 Materiales y Químicos.....	28
3.2 Sistema Experimental .....	29
3.2.1 Experimentos de Adsorción (CA).....	31
3.2.2 Experimentos de ozonización (O <sub>3</sub> ) .....	32
3.2.3 Experimentos de ozonización catalítica con carbón activado (O <sub>3</sub> /CA) .....	34
3.3 Métodos Analíticos.....	35
3.3.1 Determinación de concentración de contaminantes modelo mediante cromatografía líquida.....	35

3.3.2	Determinación de la concentración de ozono disuelto mediante método colorimétrico índigo .....	38
3.4	Cálculo de la Energía Eléctrica por orden (EEo) .....	39
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1	Experimentos de adsorción .....	40
4.1.1	Cinética de adsorción de contaminantes.....	41
4.1.2	Efectos en el pH.....	47
4.2	Experimentos de ozonización y ozonización catalítica con carbón activado 49	
4.2.1	Cinética de ozonización y ozonización catalítica de contaminantes..	49
4.2.2	Influencia de las características de cada carbón activado .....	55
4.2.3	Efectos en el pH .....	60
4.3	Cálculo de la Energía Eléctrica por Orden .....	67
5	CONCLUSIONES .....	69
6	REFERENCIAS.....	71
7	ANEXOS .....	79
A.1	Anexos Marco Teórico.....	79
Anexo 1.1	.....	79
Anexo 1.2	.....	80
Anexo 1.3	.....	81
Anexo 1.4	.....	85
Anexo 1.8	.....	86
Anexo 1.9	.....	87
A.2	Anexos metodología.....	88
A.2.1	Aspectos teóricos de la cromatografía líquida .....	88
A.2.2	Procedimiento de preparación de buffer para fase móvil.....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Cuantificación de contaminantes modelo en plantas de tratamiento.....	7
Tabla 2: Cuantificación de contaminantes modelo en cuerpos de agua superficial y subterránea .....	7
Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas de los contaminantes modelo. ....	122
Tabla 4: Parámetros fisicoquímicos del río, muestra colectada a fines de primavera 2016. ....	29
Tabla 5: Propiedades fisicoquímicas de los carbones activados activados. ....	400
Tabla 6: pH inicial y final de los experimentos de adsorción de los contaminantes modelo en agua nanopure.....	48
Tabla 7: pH inicial y final de los experimentos de adsorción de los contaminantes modelo en agua natural de río.....	48
Tabla 8: Variación promedio del pH en experimentos de adsorción de los contaminantes modelo. ....	48
Tabla 9: pH inicial y final de los experimentos de ozonización y ozonización catalítica de los contaminantes modelo en agua nanopure.....	633
Tabla 10: pH inicial y final de los experimentos de ozonización y ozonización catalítica de los contaminantes modelo en agua de río.....	644
Tabla 11: Variación promedio del pH en experimentos de ozonización y ozonización catalítica de los contaminantes modelo.....	644
Tabla 12: Resultados del cálculo de la Energía Eléctrica por Orden (EEo) promedio de ozonización y ozonización catalítica realizados para atrazina e ibuprofeno, en agua nanopure y natural. ....	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principales rutas de exposición de contaminantes a través del agua.. ....	5
Figura 2: Experimentos llevados a cabo para cada contaminante (ATZ o IBU). .	300
Figura 3: Diseño experimental del sistema de adsorción. Fuente: Elaboración propia .....	322
Figura 4: Diseño experimental del sistema de ozonización.....	344
Figura 5: Cromatograma típico para atrazina 3 mg L <sup>-1</sup> , en agua nanopure.....	37
Figura 6: Cromatograma típico para ibuprofeno 3 mg L <sup>-1</sup> , en agua nanopure.....	37
Figura 7: Cinética de adsorción de atrazina con CO-850.....	422
Figura 8: Cinética de adsorción de atrazina con PACH-1000. ....	422
Figura 9: Cinética de adsorción de atrazina con AC-1230C.....	433
Figura 10: Cinética de adsorción de atrazina con 120 minutos de duración, en agua nanopure (- -) y natural de río (—), utilizando tres carbones activados: CO-850 (●), PACH-1000 (●) y AC-1230C (●).....	433
Figura 11: Cinética de adsorción de ibuprofeno con CO-850.....	444
Figura 12: Cinética de adsorción de ibuprofeno con PACH-1000. ....	455
Figura 13: Cinética de adsorción de ibuprofeno con AC-1230C.....	455
Figura 14: Cinética de adsorción de ibuprofeno con 120 minutos de duración, en agua nanopure (- -) y natural de río (—), utilizando tres carbones activados: CO-850 (■), PACH-1000 (■) y AC-1230C (■). ....	466
Figura 15: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua nanopure (- -) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: O <sub>3</sub> /CO-850 (■), O <sub>3</sub> /PACH-1000 (■), O <sub>3</sub> /AC-1230C (■). ....	500
Figura 16: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: O <sub>3</sub> /CO-850 (■), O <sub>3</sub> /PACH-1000 (■), O <sub>3</sub> /AC-1230C (■). ....	511

Figura 17: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure (- -) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: O <sub>3</sub> /CO-850 (●), O <sub>3</sub> /PACH-1000 (●), O <sub>3</sub> /AC-1230C (●).	522
Figura 18: Cinética de degradación de Atrazina en agua natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: O <sub>3</sub> /CO-850 (●), O <sub>3</sub> /PACH-1000 (●), O <sub>3</sub> /AC-1230C (●).	533
Figura 19: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (●) y ozono catalizado con carbón activado: CO-850 (●).	555
Figura 20: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: CO-850 (■).	556
Figura 21: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (●) y ozono catalizado con carbón activado PACH-1000 (●).	57
Figura 22: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado PACH-1000 (■).	58
Figura 23: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (●) y ozono catalizado con carbón activado AC-1230C (●).	59
Figura 24: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado AC-1230C (■).	600
Figura 25: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure con O <sub>3</sub> /CO-850 (●) y O <sub>3</sub> /CO-850+buffer (●).	622
Figura 26: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure con O <sub>3</sub> /PACH-1000 (●) y O <sub>3</sub> /PACH-1000 + buffer (●).	622
Figura 27: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure con O <sub>3</sub> /AC-1230 (●) y O <sub>3</sub> /AC-1230 + buffer (●).	633



## **NOMENCLATURA**

COT: Contaminantes Orgánicos Traza

MON: Materia Orgánica Natural

TOC: Total Organic Carbon: Carbono Orgánico Total

SS: Sólidos Suspendidos

DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno

ng L<sup>-1</sup> : nanogramo por litro

µg L<sup>-1</sup> : microgramo por litro

m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>: metro cuadrado por gramo

nm: nanómetro

DS: Decreto Supremo

CA: Carbón Activado

K<sub>OH</sub>: Constante de reacción con el radical hidroxilo

K<sub>O<sub>3</sub></sub>: Constante de reacción con ozono

ΔH°: Variación de entalpía estándar de formación

ΔG°: Variación de energía de Gibbs

Kwh: kilowatts por hora

EEo: Electrical Energy per Order

APHA: American Public Health Association

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

PZC: Point of Zero Charge (Punto de carga cero)

## RESUMEN

Los contaminantes orgánicos traza son sustancias químicas que representan un problema para los sistemas de aprovisionamiento de agua potable, estos no son removidos eficientemente por los tratamientos actuales de agua, considerando en este estudio como referencia el tratamiento convencional de agua potable chileno. Debido a lo anteriormente señalado, nacen como alternativa los Procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés). Este estudio se basa en la ozonización catalítica con carbón activado. En términos generales, se realizaron tres tipos de experimentos: adsorción, ozonización y ozonización catalizada por carbón activado, realizados en agua nanopure y natural. En los experimentos se compara el actuar de tres carbones activados (CO-850, PACH-1000 Y AC-1230C) sobre la remoción de dos contaminantes modelo: atrazina e ibuprofeno. Los cuales fueron escogidos por una razón ambiental, debido a su presencia en aguas naturales y plantas de tratamiento de estas (Tablas 1 y 2) y una razón práctica, ya que presentan una constante alta de reacción con radicales hidroxilo y baja con ozono ( $K_{O_3 \text{ Atrazina}} = 6-7,9 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$ ;  $K_{O_3 \text{ Ibuprofeno}} = 9,6 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$   $K_{OH \text{ Atrazina}} = 3 \times 10^9 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$ ;  $K_{OH \text{ Ibuprofeno}} = 7,5 \times 10^9 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$ ), permitiendo probar la tecnología y comparando los resultados en términos de energía a través del Electrical Energy per Order.

Los resultados obtenidos muestran que hay tres determinantes para la transformación de los compuestos: características de la solución, del contaminante y del carbón activado. En general, los mayores porcentajes de adsorción y ozonización catalítica se evidencian en aquellos experimentos realizados con el carbón AC-1230C debido a que su volumen de microporos y  $pH_{pzc}$  (Tabla 5) con relación al pH del medio, le otorgan características superficiales afines para la remoción de los contaminantes modelo utilizados, alcanzando transformaciones >99%. En términos de energía, los menores requerimientos se dan en aquellos experimentos con alto porcentaje de remoción, que en ozonización y ozonización catalítica corresponden a los realizados en agua de río, llegando a [ $\text{Kwh m}^{-3} \text{ orden}^{-1}$ ].

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua dulce es un recurso esencial en el desarrollo de los seres vivos, incluyendo al humano y sus múltiples interacciones, desde sus procesos vitales hasta las actividades productivas que se desarrollan en torno a él. En el caso de los ríos, estos representan un importante número de servicios ecosistémicos entre los que se encuentra el aprovisionamiento de agua potable. Debido a lo anterior, es indispensable conservar en cantidad y calidad, la pequeña fracción de agua dulce que hay en el planeta, la cual representa tan solo un 2,5% del total, estando la mayoría almacenada en los glaciares y solo un 0,3% distribuido como vapor de agua, biota y aguas continentales (Rozas, 2017). Esta pequeña porción ve continuamente amenazada su calidad debido a las presiones antrópicas que incluyen la introducción de contaminantes a los cuerpos de agua.

Entre los posibles contaminantes que por diferentes rutas llegan a las fuentes de agua dulce y que en el último tiempo han generado mayor preocupación por sus efectos en el medio ambiente en general, son contaminantes orgánicos traza. Estos corresponden a sustancias químicas de origen antropogénico, presentes en cuerpos de agua naturales y plantas de tratamiento de agua potable y residual en concentraciones bajas, con rangos que van entre los  $\text{ng L}^{-1}$  a los  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Rozas, 2017). Se ha demostrado su capacidad de producir impactos negativos sobre organismos acuáticos, siendo sus efectos sobre los seres humanos en algunos casos aún desconocidos, sobre todo considerando la potencial persistencia y bioacumulación de estas sustancias y cuyo efecto sinérgico es también una incertidumbre que determina una inminente preocupación ambiental.

La remoción ineficaz de los contaminantes orgánicos traza a través de los tratamientos convencionales de agua determina la importancia de buscar nuevas alternativas de procesos que signifiquen una transformación eficiente de estos. Debido a lo anterior, nacen los Procesos de Oxidación Avanzada, basados en la oxidación por medio de poderosos agentes oxidantes como el radical hidroxilo, que

permiten la degradación de una gran variedad de compuestos de manera no selectiva.

Este estudio en particular se centra en dos contaminantes orgánicos traza, un pesticida (atrazina) y un fármaco (ibuprofeno), cuyo objetivo es evaluar la transformación de estos a través del Proceso de Oxidación Avanzada correspondiente a la ozonización catalítica con carbón activado, utilizando tres carbones activados de diferentes características superficiales, para determinar la influencia de estas en la transformación de compuestos, asociada a la producción de radicales hidroxilo. La eficiencia de este proceso será medida a través de la disminución de la concentración de los contaminantes en el tiempo y la energía eléctrica requerida correspondiente a cada experimento a realizar: ozonización y adsorción con carbón activado de manera individual y ozonización catalítica con carbón activado considerando para cada caso dos fases distintas, en primer lugar utilizando agua nanopure, luego agua del río Biobío previamente filtrada y caracterizada, con la finalidad de acercar este proceso a un tratamiento real de agua potable.

Esta investigación, por lo tanto, representa un aporte en el desarrollo de estrategias que apunten a un compromiso medioambiental a través de un desarrollo sostenible, de manera específica contribuyendo a 5 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

De forma directa al objetivo número 6: “*Agua limpia y saneamiento*” que tiene entre sus metas mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación de esta al año 2030 (PNUD, 2018). Considerando que en este estudio se analizan opciones no convencionales de tratamiento de agua contaminada con dos compuestos de uso común y cuya presencia en cuerpos de agua se ha demostrado, sumado a los riesgos involucrados. También de forma directa aporta al objetivo número 7: “*Energía asequible y no contaminante*” que propone como una de sus metas duplicar la tasa mundial de mejora de la eficiencia energética al 2030, considerando que una mejora en los estándares de eficiencia podría reducir el consumo eléctrico

global de edificios e industria en un 14% (PNUD, 2018). La conversión de los resultados de esta investigación a una medida estándar de energía eléctrica proporciona un medio comparativo que permitiría elegir la alternativa más eficiente de tratamiento en términos de consumo eléctrico.

Indirectamente también contribuye a tres objetivos: Número 3: “*Salud y bienestar*” por los beneficios que involucra descontaminar el agua. Al Número 9: “*Industria, Innovación e infraestructura*”, la cual tiene como una de sus metas al 2030 la mejora en infraestructura y reajuste de industrias para que sean sostenible, promoviendo, además, la adopción de tecnologías y procesos industriales limpios (PNUD, 2018). Por último, también al objetivo número 14: “*Vida Submarina*” debido a que un adecuado tratamiento de efluentes previo a su vertido en cuerpos de agua asegura que las especies que viven ahí no se vean afectadas por los contaminantes presentes, cuyos efectos ya han sido estudiados, como por ejemplo los problemas de disrupción endocrina causada por algunos microcontaminantes orgánicos.

## **HIPÓTESIS**

Considerando los antecedentes antes señalados, el estudio se centra en la comparación de carbones activados de diferentes características, teniendo como base la siguiente hipótesis:

*“Si los carbones activados con mayor área superficial forman mayor cantidad de radicales hidroxilo por la descomposición del ozono, entonces podrán transformar más eficientemente los contaminantes orgánicos traza”*

## **OBJETIVOS**

### **General**

Evaluar la transformación de contaminantes orgánicos utilizando carbones activados de diferentes características

## Específicos

1. Determinar la cinética de transformación de los compuestos modelo a través de sistemas de adsorción, ozonización y ozonización catalítica con carbón activado.
2. Demostrar influencia del área y otras características superficiales de los carbones activados en la formación de radicales hidroxilo y transformación de los compuestos modelo.
3. Interpretar los resultados de transformación en unidades de energía (EEo).

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Contaminantes Orgánicos Traza

Existen millones de sustancias químicas de origen antropogénico introducidas constantemente al medio ambiente, un total de 142 millones según el actual registro de CAS (Chemical Abstracts Service). Dependiendo de su naturaleza y propiedades fisicoquímicas, pueden ser incorporados al ambiente desde distintas rutas, siendo las principales mostradas en la figura 1.

En particular, los contaminantes orgánicos traza (COT) corresponden a sustancias antiguamente desconocidas pero que, gracias al avance tecnológico, ha sido posible cuantificar su presencia en diversos compartimentos ambientales y sistemas de tratamiento de aguas, en concentraciones muy bajas, desde  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Rozas et al., 2017).

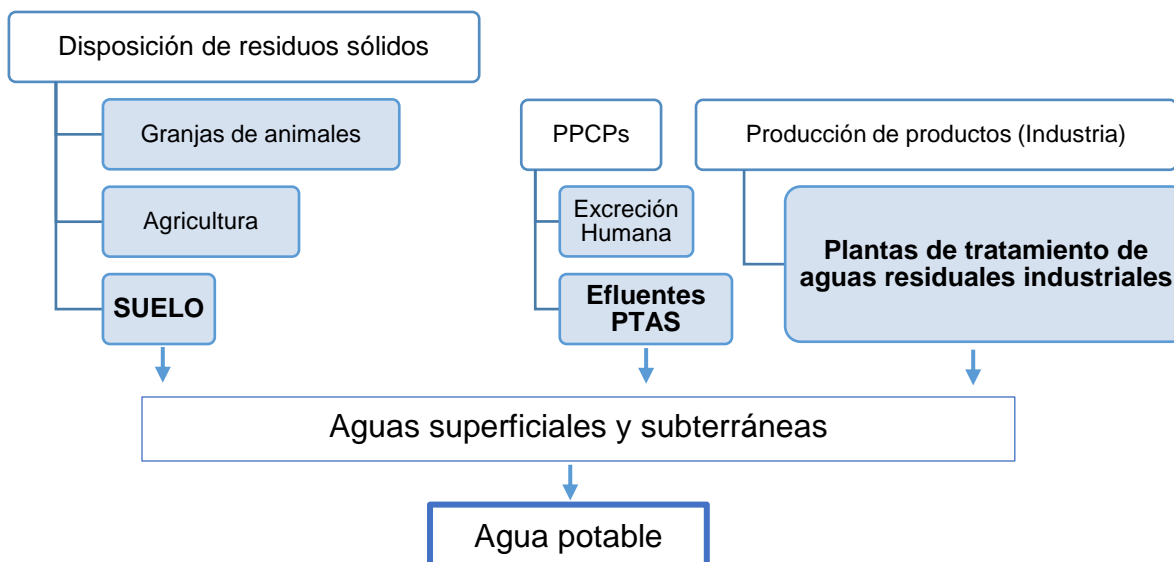


Figura 1: Principales rutas de exposición de contaminantes a través del agua.  
Fuente: Elaboración propia a partir de Esplugas, *et al.*, 2007.

## 2.2 Problemática Ambiental

Los contaminantes orgánicos traza, también llamados *Contaminantes Emergentes*, corresponden a sustancias persistentes y bioacumulables en el ambiente (Stuart, *et al.*, 2012), siendo la primera característica resultado de una lenta degradación que, además, determina su presencia en cuerpos de agua naturales y sistemas convencionales de tratamiento de estas, tal como se observa en la Tabla 1 y 2 para los contaminantes de interés para este estudio: atrazina e ibuprofeno, evidenciando una ineficiente remoción de estos compuestos. Por otro lado, su acumulación en los seres vivos o bioacumulación, se asocia a efectos negativos cuantificados en organismos acuáticos. No obstante, los riesgos en los seres humanos son desconocidos, sobre todo considerando el efecto sinérgico de estos contaminantes.

Cabe destacar que estos compuestos no están regulados alrededor del mundo; pero hay algunos intentos en Estados Unidos y Norte América para marcarlos en una lista prioritaria y reducir su entrada al medio ambiente. Por ejemplo, en Canadá y Suiza, se han lanzado varios proyectos para desarrollar estrategias de reducción de

estos contaminantes a través de las Plantas de Tratamiento de Aguas Servidas (PTAS), cuyos efluentes son una de las principales vías de los contaminantes emergentes, que normalmente se lanzan en aguas superficiales pero que finalmente terminan en sedimentos, suelo, agua subterránea y océanos. A pesar de que las propiedades de los compuestos sean conocidas, en muchos casos es difícil evaluar si entrarán a una fase sólida o permanecerán en la acuosa, lo cual puede estancar las tecnologías de tratamiento sugeridas. Por otro lado, la complejidad que existe en las matrices ambientales y la presencia en concentraciones muy bajas, ha desencadenado una falta de métodos estándares y eficientes para determinar contaminantes como los pesticidas. Lo anteriormente mencionado se traduce en grandes desafíos analíticos en cuanto a adquisición de datos, vías, ecotoxicología y evaluación de riesgos de los contaminantes emergentes (Taheran *et al.*, 2018).

En particular, los compuestos de estudio, como se nombró anteriormente, corresponden a contaminantes pertenecientes a dos grandes categorías: pesticidas y fármacos, utilizando como modelo Atrazina e Ibuprofeno, respectivamente. La caracterización y argumentación que sustenta la elección de estos compuestos se presenta al final de la sección 2.3 del presente escrito.

Es posible observar en la Tabla 1 y 2 del presente informe, que la presencia de estos contaminantes es a nivel mundial, destacando que el ibuprofeno es, en todos los casos, el que se presenta en concentraciones mayores comparado con la atrazina, tanto en cuerpos de agua naturales como sistemas convencionales de tratamiento de estas. Debido a lo anterior se han buscado nuevas alternativas de tratamiento, entre las que destacan los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés), los cuales se basan en la oxidación por medio de la generación de radicales hidroxilo, con un alto poder oxidativo capaz de degradar una gran variedad de compuestos de manera no selectiva.



Tabla 1: Cuantificación de contaminantes modelo en plantas de tratamiento.

Tipo de planta	Contaminante	Concentración efluente	Referencia
Aguas servidas	Atrazina	<b>10 ng L<sup>-1</sup> (Río Biobío, Chile)</b>	Henríquez, 2012
	Ibuprofeno	8,00 µg L <sup>-1</sup> (Noruega)	Remberger, <i>et al.</i> , 2008
Agua potable	Atrazina	12 ng L <sup>-1</sup> (Agua subterránea, Italia)	Loos, <i>et al.</i> , 2007
	Ibuprofeno	1,35 µg L <sup>-1</sup> (EE.UU)	Richardson, 2007

Tabla 2: Cuantificación de contaminantes modelo en cuerpos de agua superficial y subterránea.

Compuesto	Tipo de agua	Concentración	Referencia
Atrazina	Superficial (Río, EE.UU)	32 ng L <sup>-1</sup>	Benoti, <i>et al.</i> , 2004
	Subterránea (España)	3,7 ng L <sup>-1</sup>	López-Roldán, <i>et al.</i> , 2004
	<b>Superficial (Río Biobío, Chile)</b>	<b>~20 ~40 ng L<sup>-1</sup></b>	<b>Rozas, et al., 2017</b>
	Superficial (Río, Brasil)	12,1 ng L <sup>-1</sup>	Machado, <i>et al.</i> , 2016
Ibuprofeno	Superficial (Río, Finlandia)	20 µg L <sup>-1</sup>	Saeid, <i>et al.</i> , 2018
	Superficial (Río, Reino Unido)	0,783 µg L <sup>-1</sup>	Saeid, <i>et al.</i> , 2018

## 2.3 Contaminantes Modelo

Existe una gran diversidad de contaminantes orgánicos traza, debido a su baja degradación en el ambiente, es posible encontrarlos por largos periodos de tiempo y en variados compartimentos ambientales. Para efectos de este estudio se escogieron dos, los cuales corresponden a un pesticida y un fármaco, atrazina e ibuprofeno respectivamente. Los cuales en esta sección se describen y justifica su elección, la cual se debe principalmente a su cuantificación ambiental y a las características fisicoquímicas que presentan, que van a determinar su aplicación práctica para cumplir con los objetivos mencionados en la sección 1.

### 2.3.1 Atrazina

La Atrazina es un pesticida, el cual corresponde a un grupo de compuestos químicos sintetizados artificialmente que limitan, previenen e inhiben el crecimiento de sustancias no deseadas, pudiendo ser clasificados según su uso en herbicidas, fungicidas, insecticidas y bactericidas (Bottoni *et al.*, 2013). En este estudio se escogió la Atrazina, la cual pertenece a la categoría de herbicidas, la descripción general de sus propiedades físico-químicas se presenta en la Tabla 3. En general, las clorotriazinas, entre las que se encuentran: atrazina, zimazina y propiazina, son compuestos de baja volatilidad y algo lipofílicas (Richard *et al.*, 2018). La atrazina por su parte, está entre los pesticidas más frecuentes encontrados en agua superficial y potable, en rangos de concentraciones que van desde  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Lo anteriormente mencionado se explica por la ineficiencia en la completa remoción de atrazina desde los procesos convencionales de tratamiento de agua potable tales como coagulación; floculación; filtración; cloración (Vincent *et al.*, 2009).

Esta es utilizada principalmente en maíz, sorgo, caña de azúcar y una variedad de cultivos especializados, cuyas tasas de aplicación dependerán del clima y textura del suelo (Ribaudó *et al.*, 1994), por otro lado puede ser incorporado en plantaciones forestales de pino insigne (*Pinus radiata*) y eucalipto (*Eucalyptus spp*) (Rozas,

2017), situación por la cual también está presente en Chile, encontrándose entre los 20 países que más utiliza pesticidas y en el contexto sudamericano, se ubica tercero con un promedio de 11 kg ha<sup>-1</sup> (Rozas, 2017).

La atrazina (ATZ) (o 2 cloro-4 etilamina-6 isopropilamina-S-triazina) es un herbicida de uso masivo que evita el crecimiento de malezas. Su presencia en el ambiente está ligada a problemas fisiológicos, como reducción de espermatogénesis y calidad de espermatozoides en ratas expuestas a atrazina (Abarikwu *et al.*, 2013), específicamente se evidencia que la exposición a atrazina estaría asociada a un cáncer en ratas de laboratorio, retraso en el desarrollo reproductivo de machos y hembras de laboratorio, reducción en calidad de espermatozoides en roedores, además, de hermafroditismo en anfibios machos, en específico, unas ranas de laboratorio (*Xenopus laevis*), criadas en agua con tan solo 0,1 µg L<sup>-1</sup> mostraron un desarrollo anormal de gónadas y hermafroditismo (Sass *et al.*, 2006). Finalmente los riesgos en humanos son en general desconocidos (Guzman-Perez, *et al.*, 2011), a pesar de que se reporta posible cáncer y reducción de la calidad de espermatozoides en estos (Sass *et al.*, 2006).

Este compuesto puede ingresar a la atmósfera, agua superficial o subterránea a través de diversos mecanismos, entre los que destaca la dispersión, volatilización, transporte atmosférico y escorrentía del suelo (Yao *et al.*, 2007). Considerando que presenta una vida media entre 60 y 150 años en suelos limosos, no obstante cuando las condiciones del suelo cambian desde aeróbicas a anaeróbicas la tasa de degradación cambia considerablemente hacia una vida media de aproximadamente 660 días (Ribaudó *et al.*, 1994).

Sus derivados metabólicos son de lenta degradación ambiental por lo que tienden a acumularse en cuerpos de agua, debido a lo anterior su uso está prohibido en Alemania e Italia desde 1991 (Ackerman, 2007) y en la Unión Europea desde 2004 (Diario Oficial de la UE, 2014), sin embargo, sigue siendo utilizado en países como

EE.UU y también Chile a través de la industria forestal, ya que existen productos comerciales autorizados en Chile, que contienen como principio activo atrazina (SAG, 2018), por lo que se ha determinado su presencia en el río Biobío en rangos entre 20-40 ng L<sup>-1</sup> (Rozas et al., 2017), además, está normada en este país a través del DS 735/69, actualizado al Decreto 76/2010, el cual es un reglamento para servicios de agua que estén destinados al consumo humano, en el cual se establece un límite máximo de atrazina correspondiente a 2 µg L<sup>-1</sup>.

### 3.3.2 Ibuprofeno

El aumento de la población y accesibilidad a tratamientos médicos ha potenciado el uso indiscriminado de productos farmacéuticos como el Ibuprofeno. Entre los más prescritos en la medicina humana se destacan los analgésicos anti-inflamatorios, anti-epilépticos, antibióticos y bloqueantes (Barceló *et al.*, 2008). Después de su administración, estos compuestos son parcialmente metabolizados en el cuerpo, siendo luego eliminados en heces y excretas que llegan a plantas de tratamiento, las cuales no los remueven completamente (Ikehata *et al.*, 2006) por lo que algunos estudios reportan su cuantificación en cuerpos de agua superficiales (Quero-pastor *et al.*, 2014). En este estudio se escogió el analgésico ibuprofeno, cuya descripción general y propiedades físico-químicas se presentan en la Tabla 3.

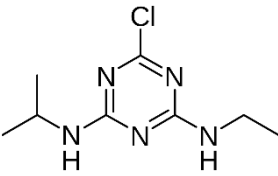
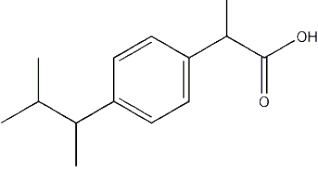
El ibuprofeno (IBU) (o *ácido propanoico 2-(4-isobutilfenil)*) es un anti-inflamatorio no esteroideo que se utiliza principalmente en tratamientos músculo esqueléticos y de forma secundaria como un analgésico de amplio espectro, de uso extensivo en el mundo y cuya venta se efectúa en cápsulas o tabletas de 400 o 600 miligramos (Quero-pastor *et al.*, 2014) excretándose entre un 77-85% de la ingesta en la orina (Connors *et al.*, 2013). Su cuantificación en cuerpos de agua debido a su pobre remoción mediante tratamientos convencionales, está ligado a efectos en fauna acuática, en específico, se ha demostrado que la supervivencia del pez japonés (*Oryzias latipes*) puede ser crítica a bajas concentraciones de ibuprofeno, del orden de 0,0001 mg L<sup>-1</sup>, influenciando en la homeostasis de los estrógenos y daño

reproductivo. Por otro lado, la guía de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), indica valores de toxicidad (EC50) de 1170  $\mu\text{g L}^{-1}$  para *Scenedesmus abundans* (microalga de agua verde) y 97  $\mu\text{g L}^{-1}$  para *Daphnia Similis* (pulga de agua común) (Saeid, 2018).

La elección de estos contaminantes tiene una base práctica, ya que estos poseen baja tasa de reacción con el ozono  $K_{O_3 \text{ Atrazina}} = 6-7,9 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$ ;  $K_{O_3 \text{ Ibuprofeno}} = 9,6 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$  y alta para los radicales hidroxilo  $K_{OH \text{ Atrazina}} = 3 \times 10^9 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$ ;  $K_{OH \text{ Ibuprofeno}} = 7,5 \times 10^9 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$ , lo cual permite evaluar la tecnología de tratamiento avanzado correspondiente a ozonización catalítica con carbón activado, estimando la influencia que tienen los radicales hidroxilo en la degradación de los contaminantes, como se explicará en la sección 2.4, considerando la generación de estos para el caso de carbones activados con distintas características superficiales.

Por otro lado, la justificación ambiental de la elección de estos contaminantes es debido a su cuantificación en plantas de tratamiento, en específico de agua potable, en órdenes de magnitud que alcanzan los 12  $\text{ng L}^{-1}$  para atrazina y 1,35  $\mu\text{L}^{-1}$  para ibuprofeno, además de determinar su presencia en cuerpos de agua tanto superficial como subterránea alcanzando 40  $\text{ng L}^{-1}$  y 20  $\mu\text{L}^{-1}$ , para atrazina e ibuprofeno respectivamente. Cabe destacar la presencia de atrazina en el río Biobío, introducida en la zona a través de la industria forestal (Rozas, *et al.*, 2017). Además, resalta la concentración de ibuprofeno por sobre la de atrazina, lo cual se justifica porque este fármaco es de uso masivo, cuya venta se realiza sin receta por lo que su consumo es muchas veces indiscriminado, considerando el aumento de la población y accesibilidad a tratamientos médicos, que potencia lo anterior. Finalmente, en el caso de la atrazina, esta presenta un porcentaje de remoción demostrado en el tratamiento de ozonización catalítica con carbón activado, en un rango de 80-98%, tal como se evidencia en la Tabla A.1.3.3 del Anexo a.1.3.

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas de los contaminantes modelo.

	<b>Atrazina (ATZ)</b>	<b>Ibuprofeno (IBU)</b>
<i>Estructura química</i>		
<i>Uso común</i>	Herbicida	Anti-inflamatorio no esteroideo
<i>Fórmula molecular</i>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
<i>Número CAS</i>	1912-24-9	15687-27-1
<i>Peso molecular (g mol<sup>-1</sup>)</i>	215,7	206,3
<i>Solubilidad en agua (mg L<sup>-1</sup>)</i>	34,7 <sup>a</sup>	21,0 <sup>b</sup>
<i>Diámetro (Å)</i>	7,4 <sup>a</sup>	7,6 <sup>c</sup>
<i>K<sub>OH</sub> (M s<sup>-1</sup>)</i>	3x10 <sup>9</sup> <sup>a</sup>	7,5x10 <sup>9</sup> <sup>d</sup>
<i>K<sub>O3</sub> (M s<sup>-1</sup>)</i>	6-7,9 <sup>a</sup>	9,6 <sup>d</sup>
<i>Log K<sub>OW</sub></i>	2,6 <sup>a</sup>	3,97 <sup>b</sup>
<i>pKa</i>	1,7 <sup>a</sup>	4,91 <sup>b</sup>

Fuente: <sup>a</sup> (Rozas *et al.*, 2016); <sup>b</sup> Pubchem, Open Chemistry Database, 2018;

<sup>c</sup> (Rossner *et al.*, 2009); <sup>d</sup> (Aziz *et al.*, 2017).

## **2.4 Sistemas de tratamiento**

En el siguiente capítulo se describe el actual tratamiento de agua potable y otros procesos alternativos correspondientes a adsorción, ozonización y el tratamiento conjunto: ozonización catalítica con carbón activado.

### **2.4.1 Convencional de agua potable en Chile**

Los tratamientos de agua potable convencionales, como se ve en la Figura A.1.1 del Anexo A.1.1, comienzan con la extracción de agua desde la fuente superficial o subterránea, esta entra a un proceso de tamizado para remover sólidos gruesos, posteriormente se ajusta el pH del agua y se le añade un oxidante/desinfectante primario contra microorganismos, para luego adherir un químico coagulante, en mezclado rápido, cuya función es desestabilizar las partículas contenidas en el agua, las que posteriormente pasan a una etapa de floculación con mezclado suave donde las partículas colisionan formando flóculos de mayor tamaño, los que luego sedimentan formando un lodo removido por la parte inferior del sistema, el agua de la parte superior pasa a la etapa de filtración donde se remueven partículas de menor tamaño, siendo los filtros lavados constantemente formando un efluente de este proceso, luego de esto se le añade un desinfectante final (que en Chile corresponde a Cloro por normativa) para finalmente distribuir el agua potable por las redes correspondientes.

Este sistema de tratamiento de aguas es ineficiente en la remoción de contaminantes orgánicos traza, tal como se mostró en la Tabla 1, en el efluente es posible encontrar concentraciones del orden de  $12 \text{ ng L}^{-1}$  y  $1,35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para atrazina e ibuprofeno respectivamente.

## 2.4.2 Tratamientos no convencionales en Chile

Los tratamientos avanzados corresponden a tecnologías que difieren del sistema convencional mencionado en la sección 2.4.1, no obstante, es posible incorporarlos como complemento en ciertas etapas de este, ya que corresponden a procesos con un demostrado potencial de remoción de sustancias que incluyen contaminantes orgánicos traza. Esta sección en específico se enfoca en el carbón activado como adsorbente, ozono como oxidante y en el tratamiento en conjunto de ozonización catalítica con carbón activado, el cual corresponde a un Proceso de Oxidación Avanzada basado en la generación de agentes con gran poder oxidativo como es el radical hidroxilo.

### ➤ **Adsorción: Carbón activado**

La adsorción es un proceso físico-químico que consiste en la acumulación de un adsorbato (contaminante o sustancia cualquiera) en una interfase líquido-gas, líquido-sólido o entre dos líquidos, siendo este proceso dominado por fuerzas hidrofóbicas y atracciones químicas específicas entre la sustancia y la superficie del adsorbente, esta última se caracteriza por ser anfótera, ya que coexisten grupos básicos y ácidos, distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a grupos superficiales tales como: carboxilo, hidroxilo, éter y carbonilo, siendo el carácter ácido o básico del carbón dependiente de la concentración y fuerza de estos grupos.

La adsorción en fase líquida es afectada por varios factores como el pH, tipo de adsorbente, solubilidad del adsorbente en el solvente y temperatura. El proceso en sí se lleva a cabo en tres etapas ilustradas en el Anexo 1.2, la primera consiste en la transferencia del contaminante hacia la superficie exterior del adsorbente, en la segunda etapa las moléculas de contaminante son transportadas por difusión hacia los poros del adsorbente para finalmente ser adsorbidas dentro de él (Connors *et al.*, 2013).



El carbón activado es el adsorbente más utilizado en la purificación de agua con bajas concentraciones de contaminantes (Connors *et al.*, 2013) debido a su gran área superficial y variedad en poros, los cuales según su tamaño se clasifican, de mayor a menor en macroporo (>50 nm), mesoporo (2-50 nm), microporo (1-2 nm) y minimicroporo (<1 nm) (Rossner, 1999). Los macro y mesoporos son necesarios para retener moléculas de grandes tamaños como colorantes y coloides, además, de favorecer acceso y rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido, mientras que los microporos confieren una elevada superficie y capacidad de retención, ya que es en estos donde ocurre la adsorción en sí.

Otra propiedad relevante de los carbones activados es el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (pzc: punto de carga cero, por sus siglas en inglés) definido como el pH al cual el adsorbente se encuentra cargado globalmente cero (neutro), lo que da un indicio de la atracción o repulsión que se tendrá con una sustancia dependiendo de la carga iónica de esta, a medida que se aumente o disminuya el pH del medio. En los casos donde el pH del medio sea menor que el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , existirá un predominio de cargas positivas en la superficie del carbón, lo cual es preferible para adsorber aniones. En el caso de que el pH del medio sea mayor que el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ocurre todo lo contrario: un predominio de cargas negativas en la superficie del carbón y afinidad de adsorción hacia cationes (U. Sevilla, 2002).

Los carbones activados pueden tener un origen natural o antropogénico y ser clasificados según su estado de agregación, en carbón activado en polvo (PAC) o granular (GAC), principalmente. Este es un producto que se obtiene desde carbón amorfo sometido a un tratamiento de activación, el que da como resultado un incremento de hasta 300 veces el área superficial debido a la formación de poros internos que son el espacio entre placas graníticas separadas y con distintas orientaciones en cuanto a estructura o arreglo de átomos. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales oscila entre 500-1500 metros cuadrados por gramo de carbón (U. Sevilla, 2002).

Las dosis de PAC en agua potable van entre 1 a 100 mg L<sup>-1</sup> dependiendo del tipo y concentraciones de los compuestos orgánicos presentes, sin embargo, dosis entre 1 a 20 mg L<sup>-1</sup> son típicas para control nominal de olor y sabor (EPA, 2018).

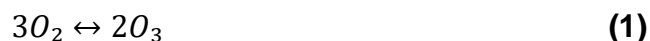
Por otro lado, es importante destacar que, en aguas naturales, la presencia de Materia Orgánica Natural (MON) disminuye significativamente la eficiencia del carbón activado, ya que es capaz de competir con los microcontaminantes orgánicos por los sitios activos de adsorción externa del carbón, o restringiendo también el acceso a los microporos (Altmann *et al.*, 2014). Rossner & Knappe, 2008 determinaron la adsorción de MTBE (Metil terbutil éter), obteniendo como resultado que la adsorción es un 62% menor en agua natural en comparación con el agua ultrapura, debido a que la MON es capaz de acceder a la estructura interna de los poros, compitiendo por sitios activo o bloqueando acceso a microporos.

La Tabla A.1.3.1 del Anexo A.1.3 muestra ejemplos de remoción de los contaminantes modelo a través de adsorción, obteniendo en general bajas tasas de remoción de los compuestos modelo, excepto en la adsorción con el carbón coal based WPM PAC probado con agua del río Suwanee, EEUU.

### ➤ Oxidación: Ozono

El ozono es un gas reactivo con un alto poder oxidativo, superior al cloro y dióxido de cloro (Wei *et al.*, 2016), como se detalla en el Anexo 1.4, característica que condiciona su uso en la degradación de compuestos. Su corta vida media, entre 20-30 minutos, no permite su almacenamiento, por lo que requiere una generación *in situ* a partir de oxígeno o aire, proceso de tipo endotérmico ( $\Delta H^\circ = +284,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y no espontáneo ( $\Delta G^\circ = +161,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), siendo aproximadamente la mitad de consumo energético y mayor rendimiento en la generación de ozono si se utiliza oxígeno en vez de aire (Rodríguez, 2003).

Su reacción de formación corresponde a:



El ozono tiene aplicaciones en la potabilización del agua debido a la desinfección y control de algas, oxidación de microcontaminantes orgánicos e inorgánicos y materia orgánica natural siendo capaz de combatir los problemas de olor y sabor, además de significar una mejora en el proceso de coagulación-floculación (Rodríguez, 2003).

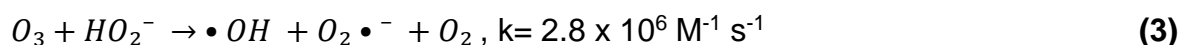
La desinfección que utiliza el ozono es generalmente usada en plantas de mediano a gran tamaño después de al menos un tratamiento secundario. Entre sus ventajas destacan: 1. Efectividad destruyendo virus y bacterias (superior a la del cloro), 2. Corto tiempo de contacto (entre 10 y 20 min aproximadamente) 3. No deja residuales de ozono debido a que se descompone rápidamente 4. Al ser generado *in situ*, disminuye el riesgo de manejo y transporte. Por otro lado, sus desventajas están asociadas principalmente a: 1. Una baja concentración puede no ser efectiva contra algunos microorganismos 2. La tecnología requiere de un equipamiento más complejo que la desinfección con cloro o ultravioleta (UV) 3. El ozono es muy reactivo y corrosivo por lo que requiere materiales adecuados, además, de ser

extremadamente irritante y posiblemente tóxico 4. No es económico para el tratamiento de aguas residuales debido a sus características (SS, DBO, TOC). (USEPA, 1999).

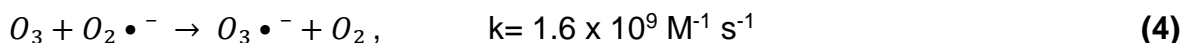
La absorción de ozono en fase acuosa es producida por fenómeno de transferencia de masa que requiere mecanismos como difusores de burbujas (material poroso cerámico) debido a la baja solubilidad de ozono en agua (Rodríguez, 2003), es precisamente esta transferencia de masa gas-líquido la que determina la velocidad de la reacción global. Por otro lado, una mayor agitación en el sistema estaría relacionada con una disminución del grosor de la capa estancada y consecuente aumento en la velocidad del flujo y adsorción de ozono en agua (Vilches, 2018). En medio acuoso el ozono puede oxidar de forma directa e indirecta los compuestos. La vía directa involucra a la molécula de ozono como reactivo por lo que está limitada por la selectividad de esta hacia grupos funcionales específicos (Wei *et al.*, 2016) como dobles enlaces, anillos aromáticos, grupos amino y sulfuros (Von Gunten, 2003) y la vía indirecta es llevada a cabo por radicales libres generados por la descomposición del ozono en fase acuosa, de donde se destaca al radical hidroxilo como el principal oxidante, siendo el efecto de los demás radicales despreciable en la degradación de contaminantes (Yao *et al.*, 1991).

El ozono es inestable en agua, cuyo grado de inestabilidad estará condicionado por la matriz de agua, especialmente el pH, tipo y contenido de materia orgánica natural (MON) y su alcalinidad. Especialmente el pH involucra el inicio de la descomposición de ozono mediante el ion hidróxido como se muestra en las siguientes reacciones:

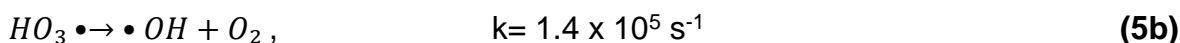
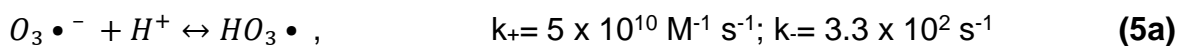
### Iniciación



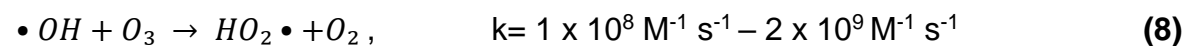
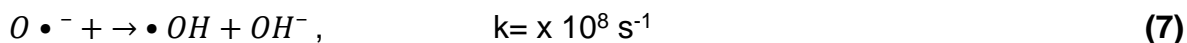
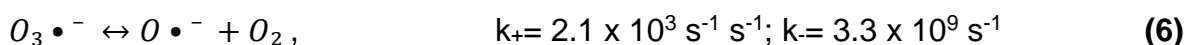
## Propagación



### pH $\leq$ 8



### pH $\geq$ 8



Las reacciones (2) y (3) corresponden a la iniciación, que puede ser acelerada incrementando el pH o con la adición de peróxido de hidrógeno. Las reacciones desde (4) a (8) están asociadas a la propagación mediante compuestos promotores que forman radicales orgánicos intermedios que propagan las reacciones en cadena del radical hidroxilo, un ejemplo de promotor es el radical superóxido  $O_3 \bullet^-$ , que es el reactivo más importante en la formación de radicales hidroxilo. Finalmente, las reacciones en cadena terminan cuando un inhibidor reacciona irreversiblemente con el radical hidroxilo (Staehelin & Hoigne, 1985).

La Tabla A.1.3.2 del Anexo A.1.3 muestra ejemplos de remoción de los contaminantes modelo a través de ozonización, obteniendo en general altos porcentajes de remoción pero con un tiempo relativamente alto de tratamiento.

➤ **Procesos de oxidación avanzada (AOPs): Ozonización catalítica con carbón activado**

Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés) son tecnologías fisicoquímicas que representan una herramienta apropiada para la transformación y remoción de contaminantes en el agua y se basan en el uso de poderosos oxidantes intermediarios de corta vida como el radical hidroxilo (Rozas *et al.*, 2017). Estos radicales pueden ser generados por medios fotoquímicos (a través de luz solar o artificial) o no fotoquímicos si no requieren radiación luminosa para su desarrollo, y se forman a partir de oxígeno, peróxido de hidrogeno e incluso agua (Terán, 2016). Dentro de este contexto se incluyen tecnologías como la irradiación ultravioleta homogénea, ya sea como irradiación directa del contaminante o como oxidación fotolítica mediante peróxido de hidrógeno (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y/o ozono (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> o UV/O<sub>3</sub>) (Bolton *et al.*, 2001).

Una de las principales ventajas de estos procesos es la rápida transformación del contaminante, pudiendo inclusive en ocasiones llegar a la mineralización completa de este debido a la formación de especies altamente oxidantes y no selectivas tales como el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), el cual además sería capaz de degradar los productos de degradación derivados de la oxidación, que en muchos casos son más perjudiciales que el compuesto parental (Rozas *et al.*, 2017)

La remoción y eventual mineralización de contaminantes orgánicos involucra una serie de etapas químicas elementales complejas, no obstante, la tasa de remoción específica de un compuesto e incluso la reducción del carbono orgánico total contenido, siguen una cinética general que puede ser explicada por tasas de expresión simples, de orden cero o primer orden en los contaminantes orgánicos.

Su mecanismo general consiste en: (Bolton *et al.*, 2001)



.....



Donde,

A=Compuesto inicial, agua o sustancia adherida (Ej. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)

Z•= Intermediario altamente reactivo (Ej. •OH, H•)

V= Tasa [mol s<sup>-1</sup>], ya sea de formación (V<sub>1</sub>) o de reacción (V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>3b</sub>,...,V<sub>3i</sub>)

ξ=Constante, usualmente [mol s<sup>-1</sup> kw<sup>-1</sup>], dependiente del sistema y la tecnología

P=Poder eléctrico introducido al sistema [kW]

V=Volumen tratado [L]

C= Contaminante orgánico particular o también puede representar el Carbono Orgánico Total.

S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>,..., S<sub>i</sub>= Serie de secuestradores para el radical Z•

El Proceso Oxidación Avanzada en el que se enfoca este estudio es la ozonización catalítica, la cual puede ser de naturaleza homogénea, cuando los iones disueltos son los responsables de los efectos catalíticos, o heterogénea cuando existe la presencia de una variedad de sólidos demostrados como catalíticamente activos. Siendo esta última perspectiva la correspondiente a este estudio, basándose en la formación de radicales hidroxilo, los cuales son responsables del efecto catalítico. Para que este efecto ocurra deben cumplirse alguna de estas tres condiciones: 1) Ozono adsorbido en la superficie del catalizador; 2) Molécula orgánica adsorbida en la superficie del catalizador; 3) Ozono y molécula orgánica adsorbidas en la superficie del catalizador (Nawrocki, 2013).

Específicamente, la catálisis heterogénea utilizada en este estudio corresponde al tratamiento conjunto de ozono y carbón activado, donde este último, además, de ser un poderoso adsorbente de sustancias, puede actuar como un iniciador y promotor en la formación de radicales por la interacción entre ozono y los grupos superficiales del carbón (Nebout *et al.*, 2016), la formación de radicales hidroxilo potencia la oxidación de compuestos debido al ataque no selectivo de esta especie, provocando una remoción más eficiente de contaminantes que en el tratamiento de ozono y carbón activado por separado (Nebout *et al.*, 2016) (Guzmán-Pérez *et al.*, 2011), los cuales, de manera individual, presentan un espectro acotado de acción, debido a un ataque fuertemente selectivo hacia ciertas especies que presenten una determinada naturaleza química afín con el tratamiento.

Los mecanismos que explican lo anteriormente mencionado corresponden a: (Nawrocki, 2013)

- Descomposición del ozono en la superficie del carbón activado, formando radicales hidroxilo que reaccionan con compuestos orgánicos en solución acuosa.
- Ozono adsorbido en la superficie del carbón a pHs ácidos y casi neutros, sin generación de radicales hidroxilo. Sino que a  $6 < \text{pH} < 9$ , la descomposición del ozono es catalizada por iones hidroxilo, grupos adsorbidos por el carbón.
- A pH 2,5 la mineralización del ácido oxálico se realiza vía radicales en solución.
- A pH 3 las reacciones ocurren en la superficie del carbón activado y en la solución, siendo la basicidad del carbón activado responsable de la descomposición del ozono.
- Ozonización catalizada por el carbón activado promueve la formación de peróxido de hidrógeno.
- Ozono adsorbido se descompone en el carbón activado con la formación de especies activas oxigenadas ( $\bullet\text{O}$ ,  $\bullet\text{OH}$ ), pudiendo reaccionar con sustancias



orgánicas tanto adsorbidas como disueltas. Existiendo dos rutas propuestas para la descomposición del ozono: 1) Que el carbón activado actúe como iniciador de la descomposición del ozono en radicales hidroxilo y 2) Que el ozono reaccione con los grupos superficiales, generando peróxido de hidrogeno adsorbido, el cual reacciona con el ozono en solución acuosa generando  $\bullet\text{OH}$ .

Además, existen cuatro aspectos que necesitan ser considerados para la disminución oxidativa de contaminantes: 1) La cinética de la reacción, controlando la eficiencia del proceso, 2) Los mecanismos de transformación de los productos formados, 3) Extensión de la formación de subproductos de desinfección de la matriz y 4) Efectos biológicos inducidos por la oxidación, resultantes de los productos de transformación y/o subproductos de desinfección (Von Gunten, 2018).

Por otra parte, Guzman-Perez et al., (2011) cuantificó el efecto positivo del carbón activado en la descomposición de ozono acuoso en radicales hidroxilo, dando como resultado tasas significativamente altas de remoción de atrazina, efecto que atribuye principalmente a la dosis y pH del carbón. Por otro lado, hay ventajas demostradas sobre este tratamiento en particular, como que puede desarrollarse con bajas dosis de ozono, ser efectivo en un amplio rango de pH y es menos afectado por la presencia de atrapadores de radicales ( $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ ) (Rozas *et al.*, 2017), además, de tener el beneficio adicional de ser capaz de remover microcontaminantes hidrofóbicos que no pueden ser oxidados por el ozono de forma individual, lo cual es relevante ya que indica que el tratamiento conjunto de ozono y carbón activado sería capaz de eliminar microcontaminantes orgánicos cuya reactividad con el ozono sea baja, ya sea debido a la mejora en el proceso de transformación de ozono y formación de radicales hidroxilo (para microcontaminantes hidrofílicos) y/o la adsorción en la superficie del carbón activado (para microcontaminantes hidrofóbicos) (Sánchez-Polo *et al.*, 2006).

Las propiedades físicas y texturales del carbón activado, principalmente la basicidad y el área superficial, serán factores gobernantes en el proceso de descomposición de ozono en radicales hidroxilo, en donde la basicidad se relaciona con la presencia de grupos funcionales superficiales en el carbón, que interactúan con la sustancia a remover al tratarse de un fenómeno de superficie, lo cual también determina la relevancia de la segunda propiedad, el área superficial, siendo en diversos estudios mencionado que una mayor área superficial involucra una mayor generación de radicales hidroxilo y oxidación de compuestos (Gunten *et al.*, 2005) (Guzmán-Pérez *et al.*, 2011). Por otro lado, la relación entre el pH del medio y el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  del carbón es otro de los condicionantes en la generación de radicales, Valdés & Zaror (2006) determinaron que para el carbón activado (Filtrisorb-400) con  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  8.8, a  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , la disociación de los grupos ácidos presentes en la superficie del carbón podría ser responsable de un incremento en la tasa de descomposición del ozono. Sin embargo, Valdés *et al.*, 2011, demostraron que el ozono sería capaz de modificar la composición química de los grupos superficiales del carbón activado, llegando a concluir que, a mayores dosis de ozono, el incremento de la oxidación que sufre el carbón activado provoca un mayor número de grupos ácidos presentes, especialmente carboxílicos, decreciendo en consecuencia el pH de punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Sumado a lo anterior, el área BET, volumen de microporos y adsorción de azul de metileno también disminuyen debido a la ozonización del carbón analizado en este estudio, el cual corresponde a Filtrisorb-400, el cambio en las propiedades texturales y adsorptivas en distintos tiempos de ozonización se muestran en el Anexo 1.8.

Un aspecto importante a considerar es que la reacción del ozono o radicales hidroxilo con la materia orgánica presente en las aguas naturales induce la formación de subproductos ricos en oxígeno, como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos) en concentraciones generalmente mayores a los  $100\text{ug L}^{-1}$ . Estos subproductos ricos en oxígeno pueden contribuir a efectos biológicamente tóxicos mayores del agua tratada que los propios microcontaminantes (Von Gunten, 2018).

Con respecto a lo anterior, Rozas *et al.*, 2017 demostró que el tratamiento conjunto de ozono y carbón activado disminuye la toxicidad, evaluada como porcentaje de inmovilización del bioindicador *Daphnia Magna* joven (edad menor a 24 horas), siendo una posible explicación la formación de intermediarios diferentes a los que se crean utilizando ozono de manera individual, los cuales serían más tóxicos.

Además, la influencia que tiene la formación de radicales hidroxilo en la tasa de remoción de contaminantes se ha demostrado a través de la medición del efecto causado por secuestradores de radicales como es el caso del alcohol ter-butyl (TBA), el cual no reacciona con ozono, pero sí altamente con el radical hidroxilo, proceso que ha permitido evidenciar que al agregar TBA al sistema, la tasa de remoción disminuye fuertemente. Por otro lado, el parámetro *Rct* es una medida de eficiencia de este proceso, ya que muestra qué fracción de ozono es convertido en radicales hidroxilo (Guzmán-Pérez *et al.*, 2011) (Gunten *et al.*, 2005), donde se adquiere un valor constante para procesos de ozonización y *Rct* más altos indican que una mayor fracción de ozono es transformado a radicales hidroxilo. Este parámetro *Rct* es una razón entre el cambio de la concentración de radicales hidroxilo y ozono, expresados como una integral, con respecto al tiempo:

$$Rct = \frac{\int [\bullet OH] dt}{\int [O_3] dt} \quad (12)$$

Se ha demostrado que el parámetro *Rct*, o sea, la transformación del ozono en radicales hidroxilo, aumenta con la presencia del carbón activado en el tratamiento conjunto con ozono en aguas naturales, determinando además, reducciones de hasta un 40% de la materia orgánica medida como Carbono Orgánico Disuelto (COD) en los primeros 60 minutos de tratamiento. Se menciona que esta reducción podría estar asociada a la alta concentración de sitios activos superficiales capaces de iniciar/promover la transformación del ozono y/o a la alta actividad iniciadora/promotora del DOC adsorbido en este proceso (Gunten *et al.*, 2005). En

definitiva, el carbón activado actuaría como un adsorbente de MON, disminuyendo la oxidación de esta a CO<sub>2</sub> y eliminando, por consiguiente, el carbono orgánico de las aguas (Sánchez-Polo *et al.*, 2006).

Cabe destacar que este tratamiento presenta un porcentaje demostrado de remoción de uno de los compuestos modelo, atrazina, el cual oscila entre el 80-98% de remoción en 30 minutos, lo cual se muestra en la Tabla A.1.3.3 del Anexo 1.3 (Guzmán-Pérez *et al.*, 2011) (Rozas *et al.*, 2017).

La mayoría de los AOPs requieren un consumo intensivo de energía eléctrica, pudiendo representar la mayor fracción de los costos operaciones, por lo que IUPAC establece figuras de mérito útiles para tener una base del consumo de energía y realizar análisis económicos que permitan comparar las tecnologías de tratamiento. Una de ellas es la Energía Eléctrica por orden (E<sub>EO</sub>), utilizada para bajas concentraciones de contaminante, ya que en este caso la cantidad de energía requerida para producir una reducción de un orden de magnitud del compuesto, en términos termodinámicos, representa una cinética que solo depende la concentración del mismo contaminante. La E<sub>EO</sub> se define como “*la energía eléctrica, en kilowatts-hora (KWh), requerida para degradar un contaminante por un orden de magnitud en una unidad de volumen (ej. 1 m<sup>3</sup>) de agua o aire contaminado*” (Bolton *et al.*, 2001). Como figura de mérito, busca cambiar la especificidad del sistema representada por la cinética de transformación y llevar estos resultados obtenidos a unidades generales y conservadoras a través de una simple ecuación (ecuación 13) que permita realizar una comparación entre distintas tecnologías en términos energéticos. Un ejemplo de aplicación es un estudio experimental basado en el cálculo del requerimiento energético necesario para la degradación de fenol desde aguas residuales municipales, donde el tratamiento de ozonización arrojó un EEO de 26.2 kWh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup> comparado con el de ozonización fotocatalítica (UV/O<sub>3</sub>) cuyos requerimientos de energía fueron menores, con un EEO entre 7.3-22.0 kWh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>. En el Anexo A.1.9 se muestran los valores de EEO estimados para distintos experimentos realizados por Mecha *et al.*, 2017.

$$EEo = \frac{38,4 P}{V * K1'} \quad (13)$$

Donde,

P=Poder eléctrico introducido al sistema [kW]

V=Volumen tratado [L]

K1'=Constante de pseudo primer orden, gráfica  $-\ln (C/C_0)$  vs tiempo.

Finalmente cabe aclarar que con respecto a la ozonización catalítica existe una serie de controversias que pueden desencadenar errores experimentales, por lo que *Nawrocki, 2013* da a conocer algunas de ellas:

- Falta de control en el pH, ya que la descomposición del ozono es dependiente del pH, razón por la cual tiende a existir una falla en el control de este luego de introducir el catalizador.
- Adsorción de sustrato en la superficie del catalizador en vez de que su remoción se deba al acto catalítico propiamente tal, por lo que el efecto debe ser observado comprando también adsorción y ozonización por separado.
- Adsorción de productos de ozonización y no efecto catalítico sobre estos (medido a través del TOC), tal como el punto anteriormente mencionado, es importante medir TOC con y sin catalizador.
- Usar tasa realista de catalizador con respecto al sustrato orgánico, un exceso de catalizador puede dar lugar a que la actividad catalítica se conecte con impurezas desconocidas del catalizador.
- Preocuparse de la pureza del catalizador, ya que las impurezas pueden cambiar las propiedades superficiales del carbón activado.
- Probar el sistema más de una vez, o sea, realizar más de una repetición del experimento para asegurar efectividad de este y confiabilidad de resultados.
- En el caso de trabajar en condiciones naturales, tener en consideración todos los constituyentes presentes en esta.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Materiales y Químicos

Los compuestos modelo que se utilizaron, corresponden a Atrazina: Atrazina Standard (98,8% pureza) para las curvas de calibración y Atranex (90% de pureza, Agan Chemical Manufacturers Ltd.) para los experimentos, e Ibuprofeno (>98% pureza, sigma-Aldrich).

Para cromatografía líquida, la fase móvil estaba compuesta por buffer fosfato (20 mM) y metanol grado HPLC LiChrosolv® en proporciones 30:70 (% volumen/volumen) respectivamente, a pH  $2,5 \pm 0,2$ .

Los experimentos de ozonización se llevaron a cabo usando un generador de ozono (Ozocav), para los experimentos de ozonización catalítica, además, se utilizaron carbones activados chilenos (PACH-1000 Y CO-850) y comercial de Siemens, EEUU (AC-1230C), los que también se emplearon en las reacciones de adsorción.

Los reactivos utilizados corresponden principalmente a bisulfito de sodio (Sigma-Aldrich) para tener la reacción del ozono y trisulfonato de índigo Emsure® ISO, Merck (Alemania) para medir la concentración de ozono en solución.

Se utilizó agua ultrapura con un sistema de purificación Easy Pure II (Thermo Scientific, USA) y agua natural correspondiente a la del río Biobío extraída el 10 de julio del 2018, almacenada a 4°C en una cámara de frío. La caracterización de la matriz de agua natural se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4: Parámetros fisicoquímicos del río, muestra colectada a fines de primavera 2016.

Parámetros	pH	DOC (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	Alcalinidad (mg L <sup>-1</sup> como CaCO <sub>3</sub> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Br <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Valor</b>	7,5±2	1,1±0,2	30,2	0,49	<0,015	6,50	3,16	<0,04

Fuente: Rozas *et al.*, 2016

### 3.2 Sistema Experimental

Los experimentos se realizaron para cada contaminante por separado utilizando concentraciones iniciales de 3 mg L<sup>-1</sup> aproximadamente, que es mucho mayor a las encontradas en las aguas naturales. Esto fue necesario para que después de realizados los experimentos de remoción de contaminantes, aún existiera en solución una concentración suficientemente alta para ser cuantificada por el método analítico correspondiente (ver sección 3.3.1). Si se hubiera trabajado con concentraciones en el rango de las encontradas en sistemas naturales, se hubiera tenido que realizar métodos de concentración de muestras previo a su detección en HPLC, lo que hubiera entorpecido el verdadero foco de este trabajo que era determinar y comparar la capacidad de remoción de los contaminantes de cada uno de los procesos. Además, cada experimento constó de dos fases:

- Fase 1: Utilizando agua ultrapura.
- Fase 2: Utilizando agua del río Biobío previamente filtrada a través de filtros de membrana de 0,45 µm (Mixed cellulose ester, Advantec®) y caracterizada según diversos parámetros fisicoquímicos de interés: pH, Carbono Orgánico Total, alcalinidad y presencia de iones (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) (Rozas *et al.*, 2016).

Cada fase constó de tres etapas de tratamiento:

- 1) Adsorción con carbón activado
- 2) Ozonización
- 3) Ozonización catalítica con carbón activado.

La Figura 2 representa un esquema resumido del proceso, que indica el agua utilizada y el tipo de tratamiento realizado.

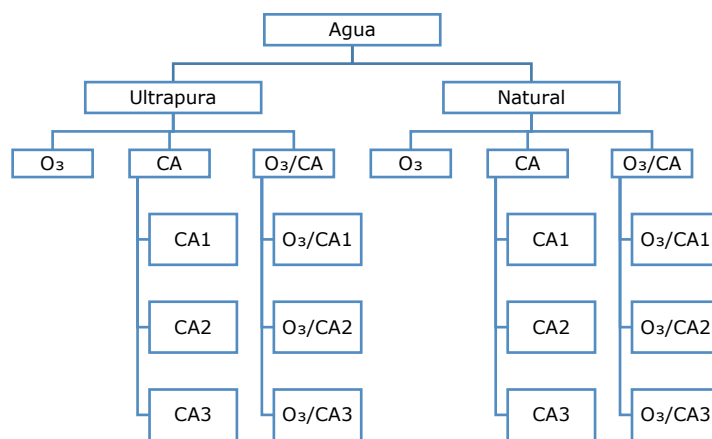


Figura 2: Experimentos llevados a cabo para cada contaminante (ATZ o IBU).  
Fuente: elaboración propia

Donde, CA1: CO-850; CA2: PACH-1000; CA3: AC-1230C.

Para el caso de los experimentos llevados a cabo en agua ultrapura, fue necesario ajustar el pH hasta aproximadamente  $7,5 \pm 0,2$  para asemejarse con el estado natural de agua de río y, en consecuencia, tratamiento real de agua potable. Lo anteriormente mencionado se realizó utilizando gotas de hidróxido de sodio 0,2 M. El pH fue medido al inicio y final de la reacción.

Cabe destacar que cada experimento se realizó en duplicado para adsorción y triplicado para ozonización, para asegurar su reproducibilidad, y en condiciones de presión y temperatura ambiente del laboratorio (1 atm y  $23 \pm 0,2$  °C). Además, la



masa de los diferentes materiales utilizados fue medida en una balanza analítica marca Sartorius modelo 1702 HP-8 y microbalanza analítica marca Sartorius modelo M2P.

### **3.2.1. Experimentos de Adsorción (CA)**

En primer lugar, se pulverizaron los carbones activados con un mortero de cerámica, posterior a ello se pasaron a través de un tamiz No. 200, 75  $\mu\text{m}$  con el objetivo de disminuir la granulometría de los carbones, mejorando la velocidad de adsorción de estos, así se redujeron los tiempos de contacto necesarios para realizar cada experimento con carbón activado. Luego fueron secados por 24 horas en una estufa (Mettler, UM 400) a 105°C y posteriormente mantenidos en un desecador para mantenerlos libres de humedad y que la masa pesada corresponda solo a carbón activado. Este desecador constó de un recipiente de vidrio con borde esmerilado que contiene en su interior sílica gel.

En los experimentos de adsorción se introducen 10 mg de carbón activado a un matraz Erlenmeyer de 1 litro con 500 mL de solución que contiene el contaminante a analizar (atrazina o ibuprofeno), cubierto por papel aluminio para evitar una posible fotólisis de este. El sistema estuvo en constante agitación por lo que fue necesario adherir plumavit para evitar el calentamiento del matraz. Considerando un tiempo de contacto de 120 minutos, con toma de muestras al instante cero (sin carbón activado) y posteriormente cada 15 min en la primera hora y cada 30 min en la segunda. El diseño fue aproximadamente como el mostrado en la Figura 3.

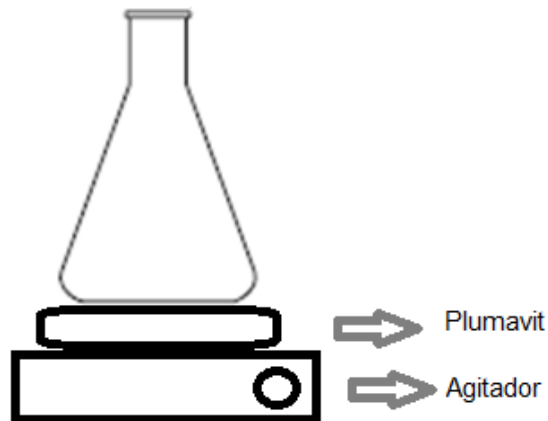


Figura 3: Diseño experimental del sistema de adsorción.  
Fuente: Elaboración propia

### 3.2.2. Experimentos de ozonización (O<sub>3</sub>)

El sistema utilizado para los experimentos de ozonización comenzó con la alimentación continua de oxígeno puro a un flujo de aproximadamente 1 L min<sup>-1</sup> indicado por un rotámetro, el oxígeno ingresa al generador de ozono OZOCAV, el cual cuenta con una producción nominal de 5 g O<sub>3</sub> h<sup>-1</sup>, utilizando el nivel 2 de producción de ozono para estos experimentos, ya que este nivel permite obtener una concentración máxima de 3 mg L<sup>-1</sup> dentro del reactor. Desde el ozonizador la mezcla de ozono y oxígeno se hizo pasar por un espectrofotómetro (Spectronic Genesys 5) que contenía una celda de flujo de cuarzo de 10 mm. El espectrofotómetro se configuró a 254 nm para medir en línea la concentración de ozono gaseoso y así asegurar una alimentación relativamente constante de ozono al reactor. Luego del espectrofotómetro, la línea poseía una “te” que cumplió la función de hacer pasar la mezcla de ozono y oxígeno por el reactor para realizar la reacción de descomposición de los contaminantes o pasarla por un bypass. Este bypass se utilizó al comienzo de cada experimento, ya que cuando el ozonizador comenzaba a funcionar, la producción de ozono no era constante y se debió de esperar a que esta se estabilizara, midiendo la absorbancia en el espectrofotómetro en línea. Una vez estabilizada la producción de ozono, se cambió la dirección del flujo para que pasara por el reactor, siendo este el tiempo cero del experimento. El

reactor utilizado, es un reactor batch de vidrio, de 1 L de volumen. El ozono se inyectó por medio de una columna que burbujeaba el ozono en el fondo del reactor, el cual contenía 500 mL de la solución del contaminante a  $3 \text{ mg L}^{-1}$  ya sea en agua nanopure o natural. Cabe destacar que el reactor estuvo en constante agitación para asegurar la transferencia de masa de ozono gas a la fase líquida y la reacción con la disolución del contaminante.

La parte inferior del reactor cuenta con una llave de toma de muestra, de la cual se extraen 8 de aproximadamente 4 mL cada una durante los 30 minutos de reacción, la primera muestra a tiempo cero, sin ozono (muestra “blanco”) y las siguientes a los minutos 1, 3, 5, 10, 15, 20 y 30.

Las muestras son obtenidas en un tubo de ensayo del cual se extrae inmediatamente con micropipeta, 1 mL para incorporarlo al matraz de 10 mL destinado a los análisis del método índigo que permiten determinar la cantidad de ozono disuelto en cada instante (apartado 3.3.2) para tener un seguimiento de la presencia o ausencia de ozono durante la reacción. Cabe destacar que la concentración de ozono va en un rango de 0 a  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  y 0 a  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  para atrazina e ibuprofeno respectivamente, en agua nanopure, por otro lado en agua natural de río, de 0 a  $2 \text{ mg L}^{-1}$  y 0 a  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Por otro lado, 1 mL de muestra, previamente filtrado a  $0,22 \mu\text{m}$ , se utilizó para la determinación de la concentración del contaminante por HPLC. A esta muestra se le agregó previamente  $500 \mu\text{L}$  de una solución de bisulfito de sodio 2mM para así detener la reacción del ozono con el contaminante, método conocido como “Quenching”, permitiendo conocer la concentración del contaminante justo en el momento en que se extrajo la muestra. Tanto los matraces de 10 mL como los viales quedaron cubiertos con papel aluminio durante todo el experimento para evitar una posible fotólisis del contaminante y para asegurar la eficiencia del método índigo, cuyo reactivo requiere almacenamiento en la oscuridad.

Finalmente, el contenido residual de ozono gaseoso de la corriente de salida es eliminado a través de una columna rellena con celulosa kraft, cuyos compuestos aromáticos presentes en la lignina reaccionan con el ozono, destruyéndolo (Vilches, 2018).

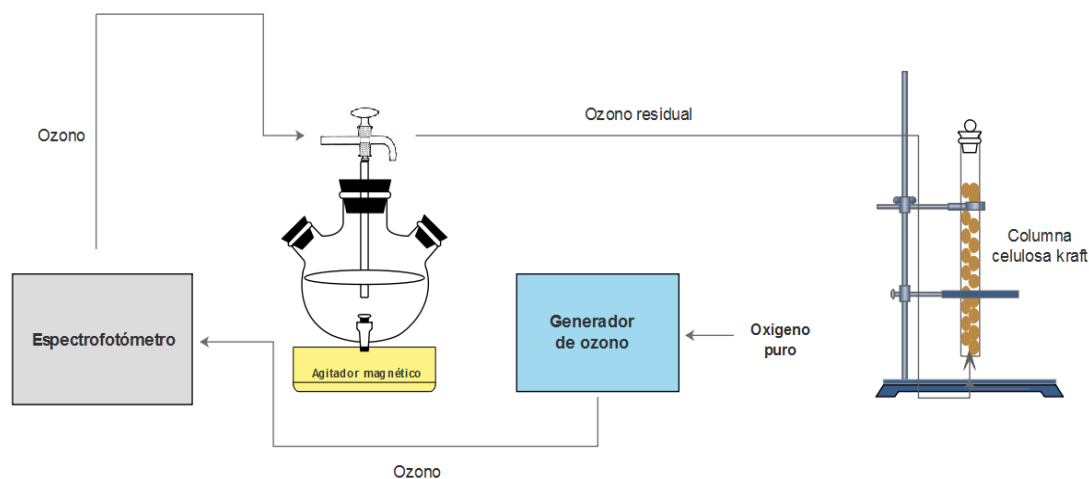


Figura 4: Diseño experimental del sistema de ozonización.

### 3.2.3. Experimentos de ozonización catalítica con carbón activado (O<sub>3</sub>/CA)

Los experimentos de ozonización catalítica constan del mismo sistema experimental y procedimiento que aquellos sin carbón activado, con la diferencia de que al reactor se le adicionan, además, del ozono 10 mg de carbón activado a los 500 mL de disolución que contiene 3 mg L<sup>-1</sup> del contaminante. Por lo tanto, la primera muestra “blanco”, se realizó antes de adicionar el carbón activado y el ozono.

### **3.3. Métodos Analíticos**

#### **3.3.1. Determinación de concentración de contaminantes modelo mediante cromatografía líquida**

Las concentraciones residuales en solución acuosa de los contaminantes de estudio fueron determinadas por Cromatografía Líquida de Alta Resolución en el equipo HPLC modelo Elite Lachom de la marca Merck-Hitachi equipado con detector UV-Visible y columna Hibar® (150 mm y 4,6 mm Purospher® Star RP-18 con cubierta terminal de 5 µm). Los aspectos teóricos de este método analítico se exponen en el Anexo A.2.1. Todas las muestras fueron filtradas previo a su disposición en los viales de 1,5 mL a inyectar, utilizando filtros de jeringas con un diámetro de poro correspondiente a 0,22 µm (PVDF, Durapore®, Merk, Germany). En el caso de los experimentos con ozono, cada vial estaba previamente preparado con 500µL de bisulfito 2 mM para asegurarse de que el ozono no siga reaccionando.

El software utilizado corresponde a EZchrom Elite®, el cual participa en todas las etapas de funcionamiento del equipo, vale decir, su acondicionamiento previo a la inyección, análisis de muestras y posterior resultado a través de un cromatograma (absorbancia versus tiempo), la integración de los picos obtenidos en los resultados, siendo el primero de estos correspondiente a la fase móvil y el segundo al compuesto a analizar. Además, permite obtener automáticamente el área y tiempo de retención de cada uno. Este último se define como el tiempo que pasa entre la inyección de la muestra y el máximo pico de detección.

La Atrazina se determinó utilizando una fase móvil (elaboración descrita en el Anexo A.2.2) compuesta por buffer fosfato (20 mM) y metanol en proporciones 30:70 (% volumen/volumen) respectivamente, a pH  $2,5 \pm 0,2$ . El flujo de trabajo fue de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  y la longitud de onda de detección correspondió a 222 nm (Rozas *et al.*, 2016). La determinación del ibuprofeno por su parte utilizó la misma fase móvil y flujo que el herbicida pero en proporciones 20:80 (% volumen/volumen) en buffer fosfato y metanol, respectivamente, a pH  $2,5 \pm 0,2$  y longitud de onda de 220 nm.

En primer lugar fue necesario construir una curva de calibración de las sustancias, la cual consiste en inyectar al HPLC concentraciones conocidas del contaminante. Para cada una el software del equipo entrega un cromatograma con las áreas de cada concentración inyectada. Estos datos posteriormente se utilizan para construir un gráfico “Área versus Concentración”, que en el segmento de respuesta lineal genera una recta cuya ecuación permite obtener cualquier concentración desconocida que este dentro de este rango lineal, tan solo sabiendo el área entregada por el HPLC como se muestra en la ecuación 14:

$$C[mg L^{-1}] = \frac{\text{Área}[mAu*min]-b}{m} \quad (14)$$

Para el caso de los viales que contenían 500 µL de bisulfito, la concentración fue amplificada considerando su correspondiente factor de dilución, correspondiente a 1,5. Las ecuaciones 15 y 16 corresponden a las curvas de calibración obtenidas para la atrazina e ibuprofeno, respectivamente.

Ecuación 15: ec. recta para calibración de atrazina

$$y = 807599x + 1425,3 \quad (15)$$

Ecuación 16: ec. recta para calibración de ibuprofeno

$$y = 394888x + 7142,2 \quad (16)$$

Donde, X: concentración [mg L<sup>-1</sup>]

Y: Área entregada por el cromatograma [Mau\*min]

Las figuras 5 y 6 muestran un cromatograma típico para atrazina e ibuprofeno, respectivamente.

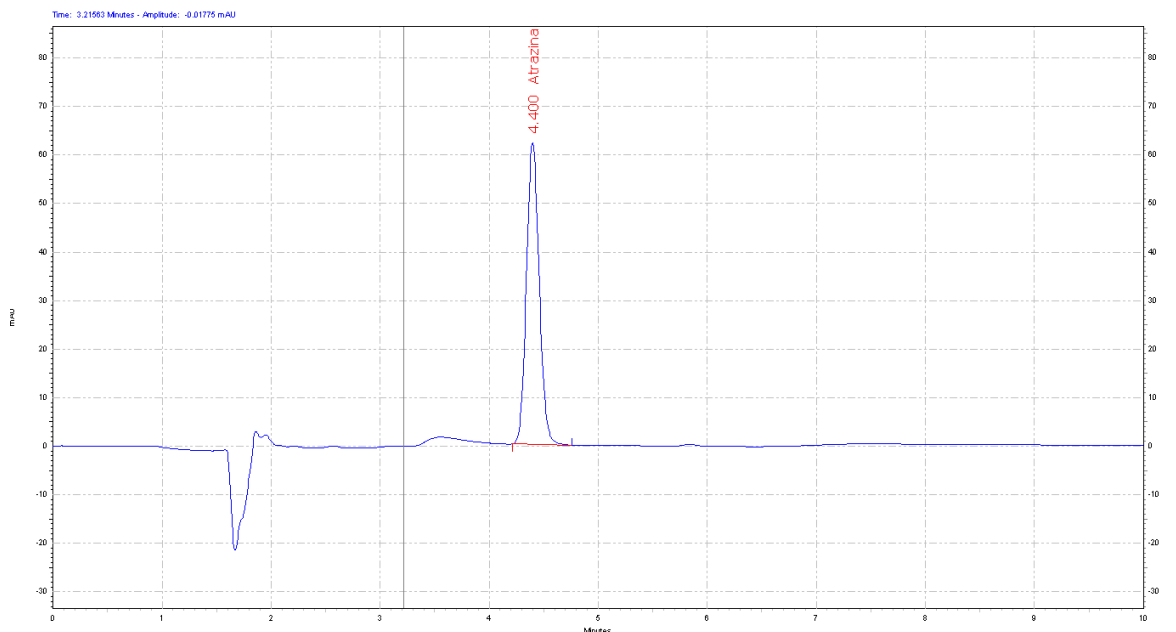


Figura 5: Cromatograma típico para atrazina 3 mg L<sup>-1</sup>, en agua nanopure.  
Fuente: Elaboración propia a través del software EZchrom Elite®

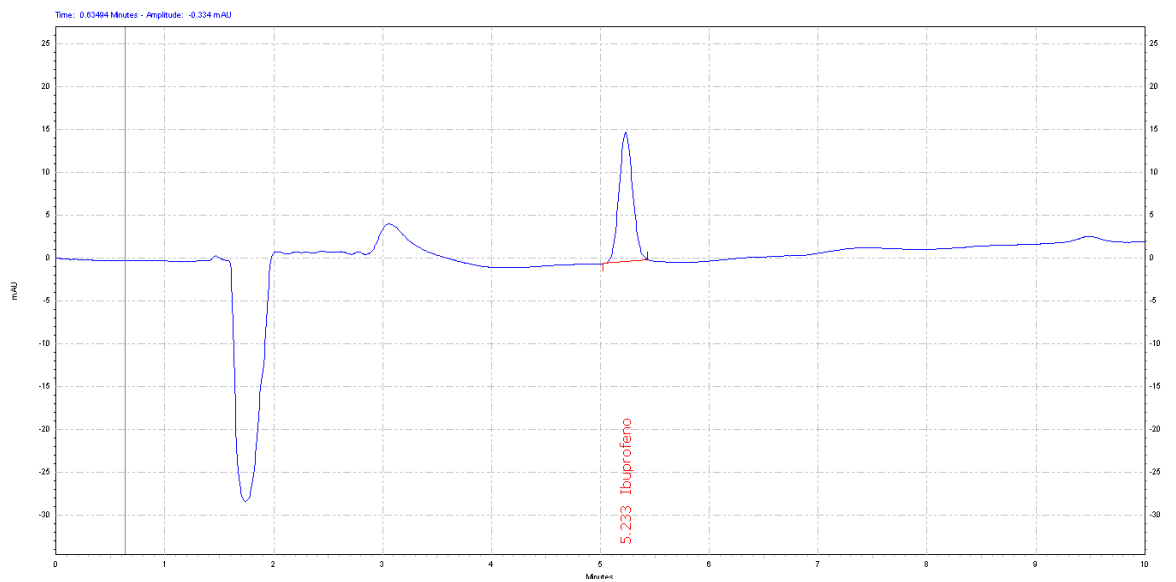


Figura 6: Cromatograma típico para ibuprofeno 3 mg L<sup>-1</sup>, en agua nanopure.  
Fuente: Elaboración propia a través del software EZchrom Elite®

### 3.3.2. Determinación de la concentración de ozono disuelto mediante método colorimétrico índigo

La concentración de ozono disuelto se midió a través del método colorimétrico Índigo (Standard Method 4500-O<sub>3</sub> B) cuyo principio se basa en que en solución ácida, el ozono molecular disuelto tiene una reactividad elevada con la tintura química índigo. Esta es oxidada cambiando su color, cuya variación se cuantificó a través de la diferencia de absorbancias entre una muestra blanco con agua nanopure y la tintura y otra con la tintura decolorada por la presencia de ozono. La medición de absorbancia se realizó en un espectrofotómetro a 600 nm ± 10 nm, considerando que la disminución de la absorbancia es lineal con el aumento de concentración de ozono.

La solución base o *indigo stock solution* se preparó siguiendo el procedimiento del Standard Method, añadiendo 1 mL de ácido fosfórico concentrado a un matraz aforado de 1 litro que contenía 500 mL de agua nanopure, mientras se agitaba, se añadieron 770 mg de trisulfonato potásico de índigo. A partir de este *indigo stock* se preparan otros reactivos llamados *Indigo reagent I*, utilizado cuando el rango de concentración de ozono era entre 0,01 a 0,1 mg L<sup>-1</sup> y *Indigo reagent II*, entre 0,05 a 0,5 mg L<sup>-1</sup> o superiores a 0,3 mg L<sup>-1</sup> de ozono. En este caso, se utilizó la solución *reagent II*, añadiendo 10 mL de *indigo stock solution*, 1 g de fosfato de sodio dihidrogenado y 700 µL de ácido fosfórico concentrado a un matraz aforado de 100 mL.

La medición se realizó extrayendo volúmenes conocidos de muestra desde el reactor, a tiempos específicos (0, 1, 3, 5, 10, 15, 20 y 30 min), los que se introdujeron en matraces de 10 mL con 1 mL de *Índigo reagent II* previamente añadidos, para posteriormente ser aforados con agua nanopure. Cabe destacar que la muestra a tiempo 0 es el índigo blanco, que no contiene ozono. Además, los matraces con índigo se encuentran guardados en una caja oscura recubierta por papel aluminio



para asegurar la estabilidad de la tintura y cada muestra se introduce en menos de 20 segundos en cada matraz para evitar la volatilización del ozono disuelto.

Las mediciones de absorbancia se realizan en menos de 4 horas desde la extracción de muestras ya que dentro de este tiempo es estable la tintura índigo y efectiva la lectura, según se detalla en el método (Standard Method 4500-O<sub>3</sub> B). Estas lecturas de absorbancia se realizan en un espectrofotómetro Spectronic Genesys 5 con una cubeta de cuarzo de 10 mm a 600 nm ± 10 nm y posteriormente interpretadas según la ecuación 17 obteniendo como resultado la concentración de ozono para cada instante de tiempo al cual se extrajo una muestra.

$$\frac{mg \text{ Ozono}}{L} = \frac{Vma * \Delta A}{f * b * Vmu} \quad (17)$$

Donde,

Vma= Volumen del matraz [mL]

ΔA= Diferencia de absorbancia entre blanco y muestra decolorada

f= 0,42

b= Diámetro de celda [cm]

Vmu= Volumen de muestra [mL]

### **3.4. Cálculo de la Energía Eléctrica por orden (EEo)**

Finalmente, una vez llevado a cabo los experimentos, el cálculo de la energía eléctrica por orden permite la transformación de datos cinéticos específicos de cada experimento a una unidad comparativa. Esta corresponde a la energía requerida, por cada sistema de tratamiento, para disminuir la concentración de los contaminantes en un orden de magnitud, en un metro cúbico de agua, estimada a partir de la ecuación 18 que relaciona la electricidad introducida al sistema con el volumen tratado y una constante de pseudo primer orden obtenida desde una

gráfica  $-\ln(C/C_0)$  vs tiempo, siendo C la concentración para cada instante y  $C_0$  la concentración inicial (Bolton *et al.*, 2001).

$$EEo = \frac{38,4 P}{V * K1'} \quad (18)$$

Donde,

P=Potencia eléctrica introducida al sistema [kW]

V=Volumen tratado [L]

$K1'$ =Constante de pseudo primer orden, gráfica  $-\ln(C/C_0)$  vs tiempo.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.2. Experimentos de adsorción

Estos fueron realizados para los compuestos modelo utilizando los tres carbones activados estudiados (CO-850, PACH-1000 y AC-1230C) con dosis de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  en agua nanopure y en natural de río, siendo todos realizados en un tiempo de contacto de 2 horas.

Previo a la realización de los experimentos, se enviaron a caracterizar los carbones activados a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Propiedades fisicoquímicas de los carbones activados.

Carbón Activado	$A_{BET}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$\text{pH}_{pzc}$	Sitios ácidos ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
PACH-1000	1675	2,73	1,25	0,73	0,46	1,19
AC-1230C	978	9,70	0,25	0,43	0,02	0,45
CO-850	716	9,80	0,25	0,32	0,09	0,40

$A_{BET}$ : Área superficial BET;  $V_{\text{mi}}$ : Volumen microporos;  $V_{\text{meso}}$ : Volumen mesoporos;  $V_{\text{total}}$ : Volumen total

Se evidencia claramente que el carbón activado PACH-1000 es aquel que posee una mayor área superficial y volumen de microporos, por lo que se podría pensar que representaría al adsorbente con mejores resultados, sin embargo, hay que tener en consideración otras características tales como su bajo  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  y gran cantidad de sitios ácidos.

#### **4.1.1 Cinética de adsorción de contaminantes**

##### **a) Atrazina**

En primer lugar, la adsorción de atrazina en agua nanopure fue  $>90\%$  para el AC-1230C (Figura 9) y  $\sim 60\%$  para los experimentos con PACH-1000 (Figura 8) y CO-850 (Figura 7). En agua de río en cambio, los porcentajes de adsorción son menores, alcanzando un  $80\%$  para el AC-1230C, en este caso si hay una diferencia entre el comportamiento de los carbones activados CO-850 y PACH-1000, alcanzando adsorciones de  $56\%$  y  $50\%$ , respectivamente. La disminución en los porcentajes de adsorción en agua de río se podría explicar por la presencia de Materia Orgánica Natural (MON), que es capaz de competir con el contaminante por sitios de adsorción u obstruir los poros exteriores del carbón y por consiguiente, la entrada del microcontaminante orgánico a los microporos (Altmann *et al.*, 2014), que es donde ocurre la adsorción. Los resultados obtenidos por el AC-1230C concuerdan con los obtenidos por Westerhoff *et al.*, 2005, quien utilizó la misma dosis del carbón WPM en atrazina para agua de río y obtuvo un  $99\%$  de remoción en 240 minutos, que aun siendo el doble de tiempo y un carbón distinto, sigue la misma tendencia en cuanto a remoción del agua natural.

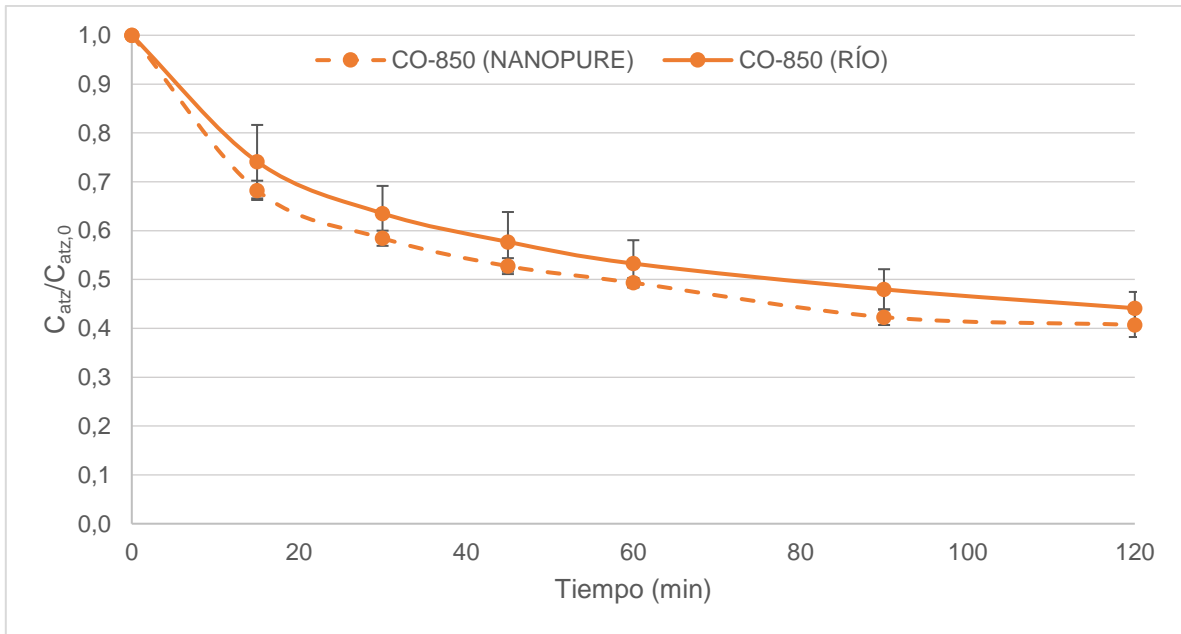


Figura 7: Cinética de adsorción de atrazina con CO-850.

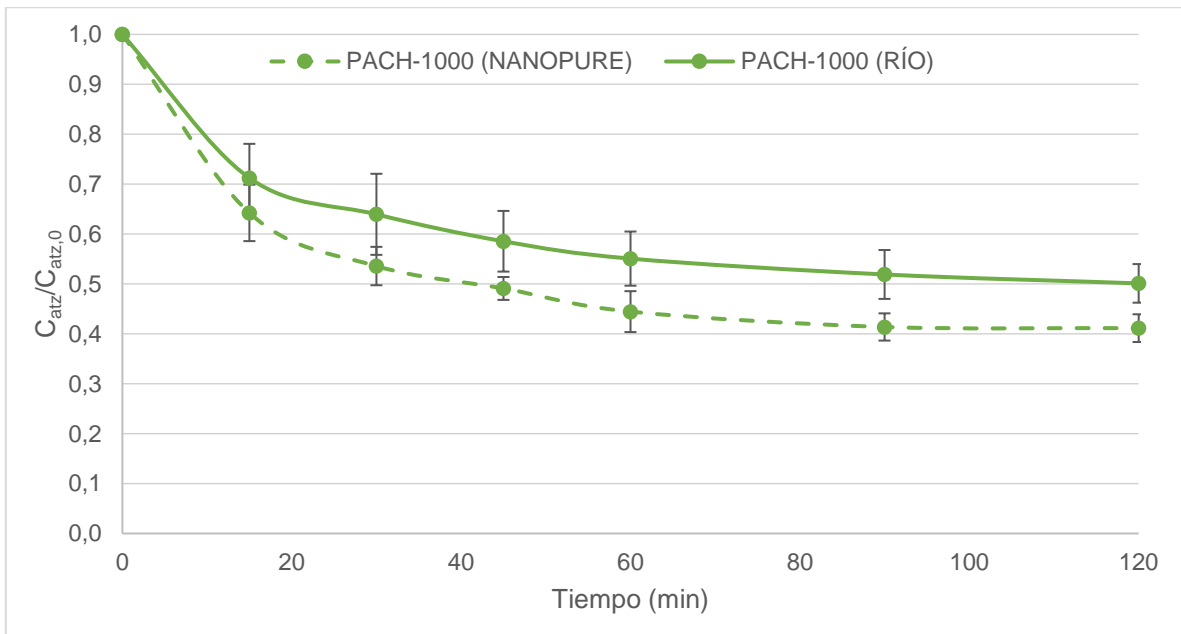


Figura 8: Cinética de adsorción de atrazina con PACH-1000.

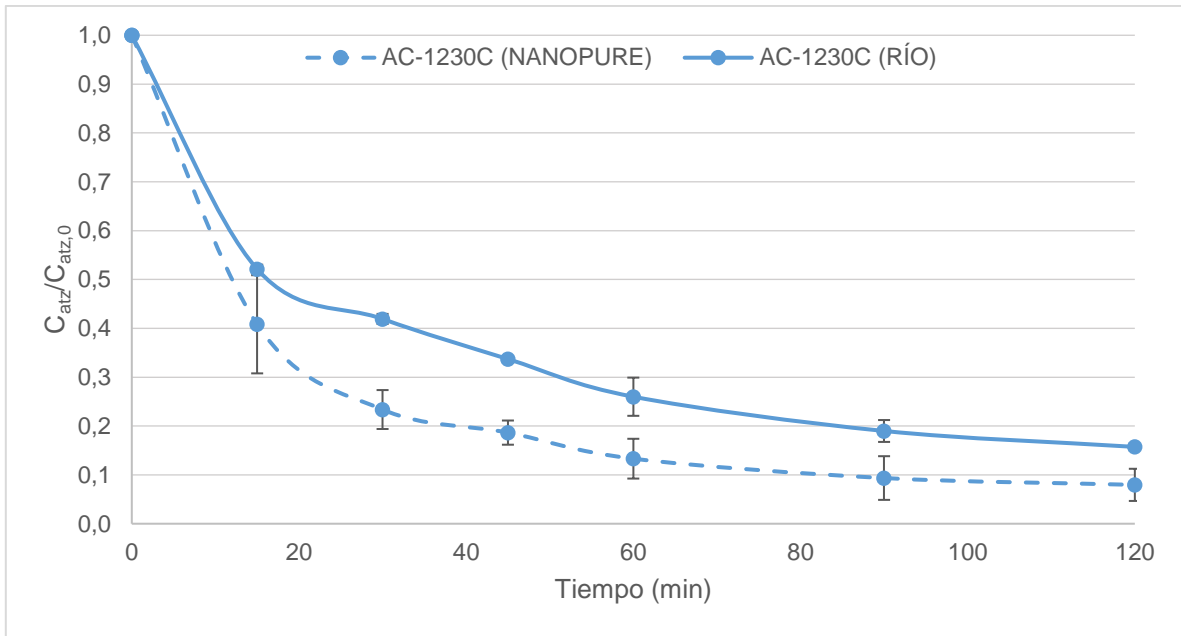


Figura 9: Cinética de adsorción de atrazina con AC-1230C.

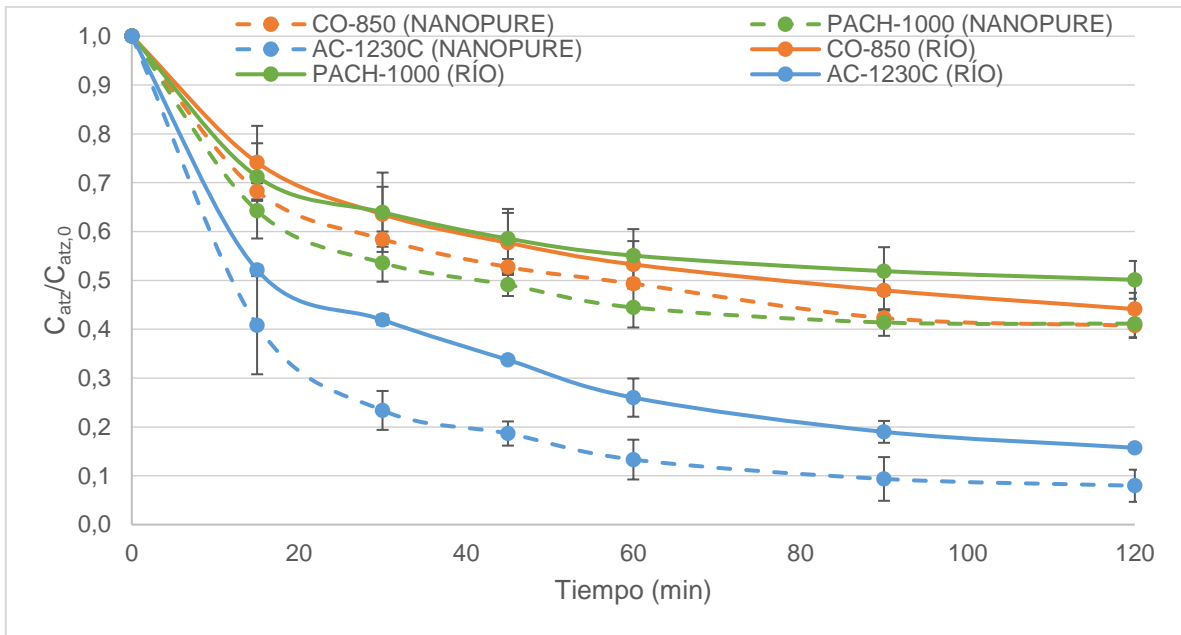


Figura 10: Cinética de adsorción de atrazina con 120 minutos de duración, en agua nanopure (- -) y natural de río (—), utilizando tres carbones activados: CO-850 (●), PACH-1000 (●) y AC-1230C (●).

## b) Ibuprofeno

Por otro lado, la adsorción de ibuprofeno también es considerablemente mejor con el carbón AC-1230C (Figura 13), donde llega a un 75% de adsorción en comparación con el 45% del CO-850 (Figura 11) y 13% del PACH-1000 (Figura 12) en agua nanopure. Los carbones activados mantienen sus posiciones como adsorbentes en agua de río; pero con porcentajes menores por la presencia de MON como competidor por sitios de adsorción o bloqueante de poros. En primer lugar el AC-1230C con un 47%, seguido nuevamente por el CO-850 y PACH-1000 con un 32 y 13% respectivamente. Westerhoff *et al.*, 2005 usando la misma dosis para el carbón WPM en agua de río, obtuvo resultados mayores de remoción, alcanzando un 80% en 4 horas, ya que al aumentar el tiempo de contacto al doble, la adsorción mejora considerablemente, una dosis menor involucra también una menor remoción del contaminante, tal como lo muestran los resultados de Rossner *et al.*, 2009 utilizando el carbón CC-602 (que actualmente es nombrado AC-1230C), con una dosis de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  en agua natural, obteniendo una adsorción del 20% del fármaco en un tiempo de contacto de 3 semanas, cabe destacar que en este experimento el ibuprofeno se encontraba en mezcla junto con otros 24 contaminantes emergentes, existiendo una competencia por sitios de adsorción que desencadena una menor remoción de los contaminantes desde la solución.

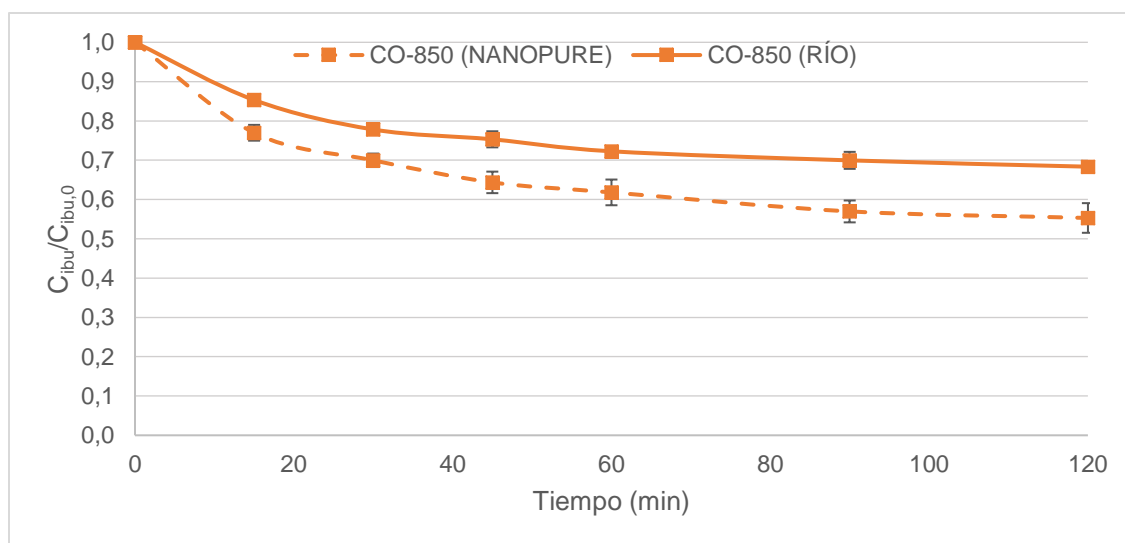


Figura 11: Cinética de adsorción de ibuprofeno con CO-850.

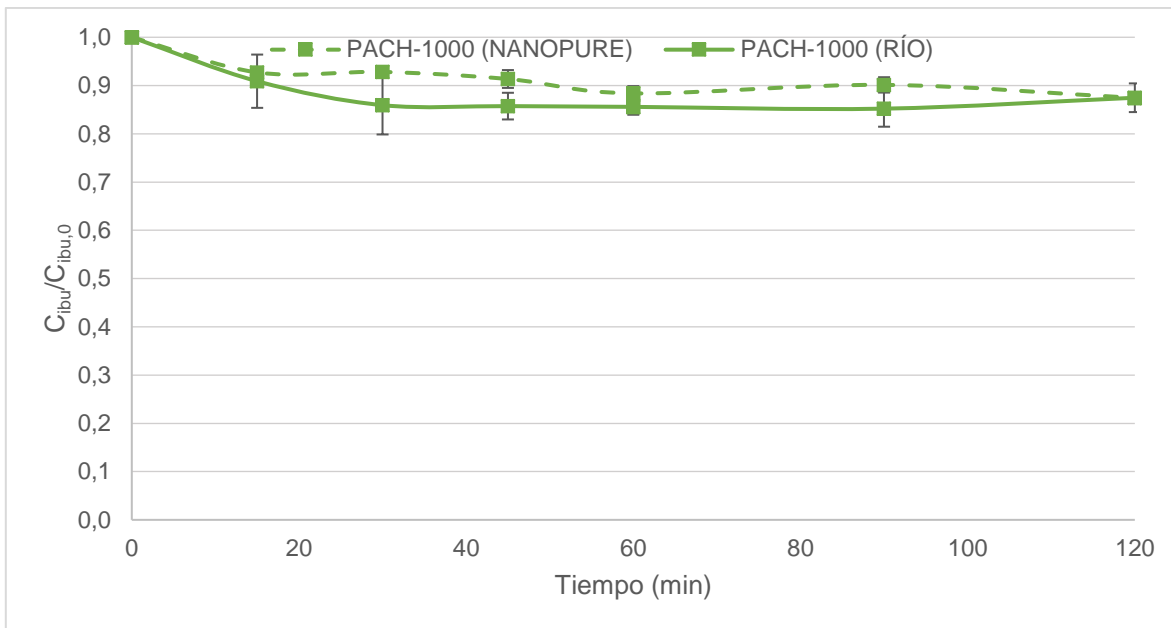


Figura 12: Cinética de adsorción de ibuprofeno con PACH-1000.

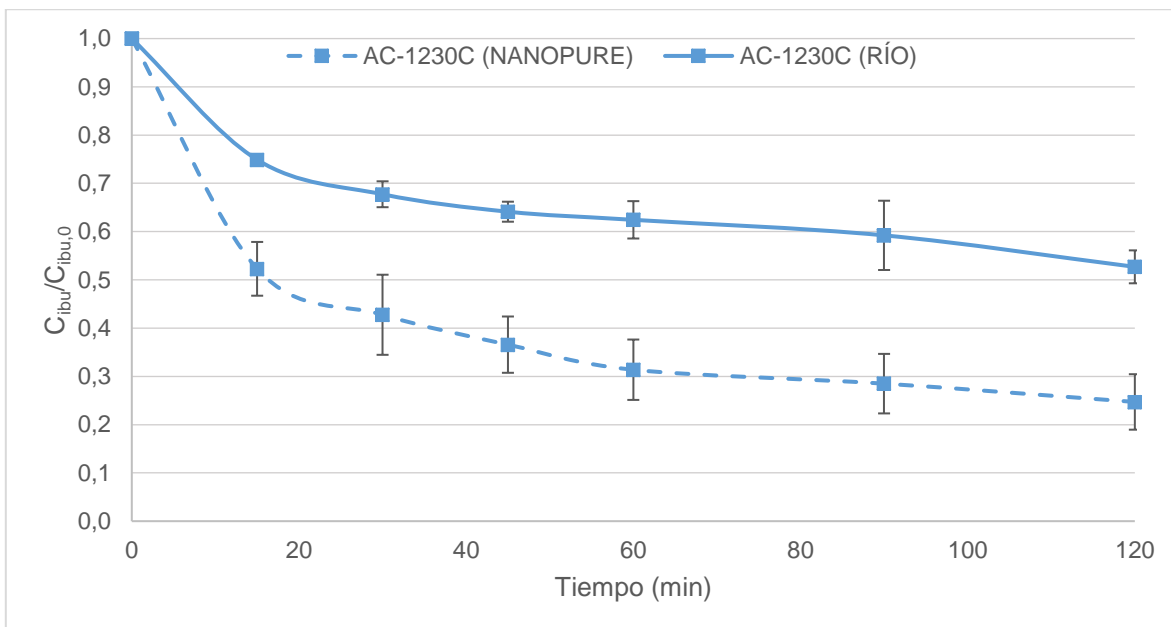


Figura 13: Cinética de adsorción de ibuprofeno con AC-1230C.

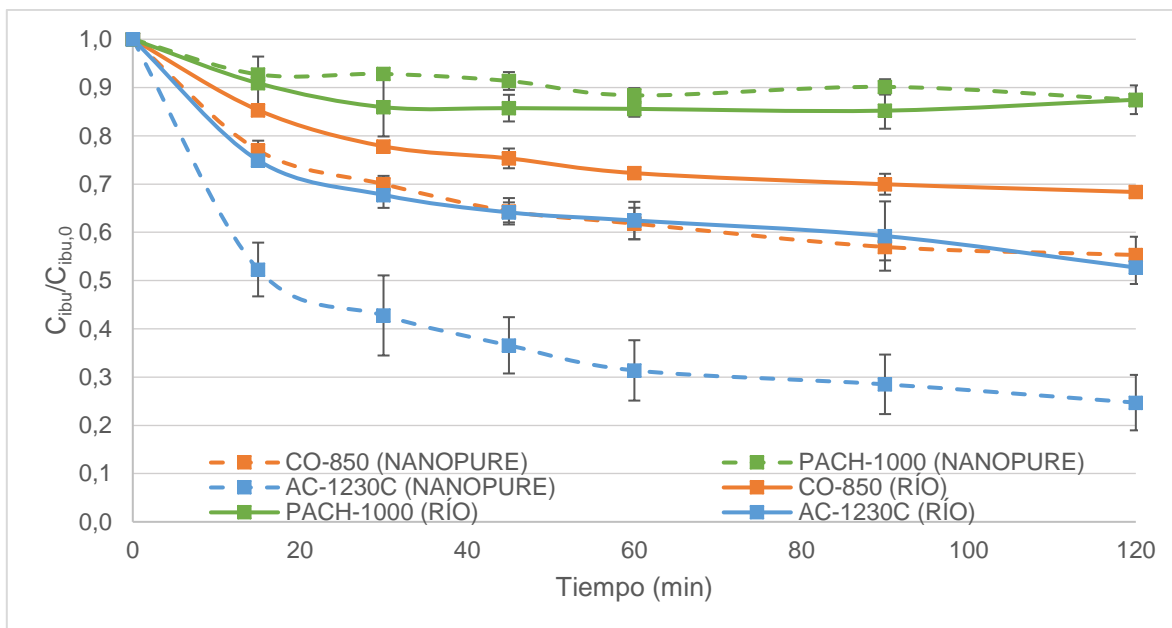


Figura 14: Cinética de adsorción de ibuprofeno con 120 minutos de duración, en agua nanopura (- -) y natural de río (—), utilizando tres carbones activados: CO-850 (■), PACH-1000 (■) y AC-1230C (■).

Al comparar los resultados de los experimentos de adsorción para ambos contaminantes modelo se aprecia que el AC-1230C obtiene los mejores porcentajes de remoción, lo cual se debe a que este carbón tiene un gran volumen de microporos, que es donde se lleva a cabo la adsorción del contaminante, ocurriendo las fuerzas de Van de Waals debido a la cercanía de las moléculas con la superficie del carbón. Estas pueden ser de carácter atractivo o repulsivo, dependiendo de las características del medio (pH de la solución), de la molécula ( $pK_a$ ) y la superficie del carbón ( $pH_{pzc}$ ). Debido a que el pH de la solución es alrededor de 7,5 y el  $pH_{pzc}$  del carbón AC-1230C es casi 10 (Tabla 5) la superficie estará cargada positivamente. En cambio, tanto el ibuprofeno como la atrazina, que son ácidos débiles con  $pK_a$  de 4,91 y 1,70 (Tabla 3), respectivamente, a pH 7,5 estarán en forma de base conjugada y en consecuencia, con carga negativa. Por lo tanto, para el sistema carbón activado AC-1230C atrazina/ibuprofeno se producirá una atracción de las moléculas hacia la superficie del carbón, estando la adsorción del compuesto favorecida. En cambio, para el caso del carbón activado PACH-1000, que, a pesar de que presenta un volumen de microporos aún mayor que el del carbón AC-1230C, sus resultados de remoción son mucho menores al poseer un  $pH_{pzc}$  de 2,73 que



involucra una carga predominantemente negativa en la superficie del carbón a pH 7,5, ejerciendo una reacción de repulsión contra ambos contaminantes y, por lo tanto, desfavoreciendo la adsorción de estos en la superficie del carbón activado (Ridder *et al.*, 2010; Rossner, 2008).

Tanto en agua nanopure como en natural de río la atrazina es más adsorbida que el ibuprofeno por los tres carbones, a pesar de que su log Kow es menor y que su solubilidad en agua es mayor (Tabla 3). Razón por la cual se podría inferir que este herbicida tiende a distribuirse en entornos hidrofílicos con más fuerza que el ibuprofeno y, por lo tanto, su adsorción debería ser menor. Esto demuestra que los resultados obtenidos se pueden deber más a factores físicos en vez de químicos, es decir, que las atracciones electroestáticas y afinidad favorecen al herbicida.

Por último, en todos los casos, se obtienen mejores resultados en agua nanopure debido a que la MON presente en el agua natural es capaz de competir con el contaminante por los sitios activos o bloquear acceso de este a microporos, siendo dominante en este caso la competencia por sitios activos.

#### **4.1.2 Efectos en el pH**

Otro punto importante es el cambio entre pH inicial y final, mostrado en las Tablas 6 y 7, indicando en primer lugar el promedio de pH inicial y final en agua nanopure (Tabla 6) y de río (Tabla 7) y luego a través de una Tabla resumen con la variación promedio (Tabla 8). La discusión se realiza en torno a la variación promedio del pH indicado en la tabla resumen debido a que los pH iniciales no siempre fueron iguales por lo que no es una medida de referencia confiable a utilizar.

Tabla 6: pH inicial y final de los experimentos de adsorción de los contaminantes modelo en agua nanopure.

	pH ( $\pm 0,2$ )	CO-850 (nanopure)	PACH- 1000 (nanopure)	AC-1230C (nanopure)
<b>Atrazina</b>	pH inicial	7,30	7,10	7,02
	pH final	↓ 6,30	↓ 6,86	↓ 6,86
<b>Ibuprofeno</b>	pH inicial	7,42	7,46	7,38
	pH final	↓ 6,39	↓ 5,86	↓ 6,25

Tabla 7: pH inicial y final de los experimentos de adsorción de los contaminantes modelo en agua natural de río.

	pH ( $\pm 0,2$ )	CO-850 (río)	PACH- 1000 (río)	AC-1230C (río)
<b>Atrazina</b>	pH inicial	7,48	7,63	7,51
	pH final	↑ 7,50	↓ 7,03	↑ 7,81
<b>Ibuprofeno</b>	pH inicial	7,18	7,18	7,23
	pH final	↓ 7,28	↑ 7,20	↓ 7,15

Tabla 8: Variación promedio del pH en experimentos de adsorción de los contaminantes modelo.

		CO-850 (nanopure)	CO-850 (río)	PACH-1000 (nanopure)	PACH-1000 (río)	AC-1230C (nanopure)	AC- 1230C (río)
<b>ATZ</b>	$\Delta$ pH	-1	<b>+0,02</b>	-0,24	<b>-0,6</b>	-0,16	<b>+0,3</b>
<b>IBU</b>	$\Delta$ pH	-1,03	<b>+0,1</b>	-1,6	<b>+0,02</b>	-1,13	<b>-0,08</b>

Cabe destacar que las mayores diferencias de pH se manifiestan en los experimentos con agua nanopure, siendo en todos los casos negativas (disminución de pH), en cambio en agua natural, hay tres tipos de experimentos en donde la

variación promedio fue positiva, efectuándose un aumento en el pH final. Esta tendencia a mantener, o inclusive aumentar el pH que se da con el agua de río es debido a que esta matriz es un buffer natural.

Cabe señalar que las variaciones drásticas de pH podrían tener influencia en los resultados, ya que su relación con la carga de los compuestos es capaz de determinar una mayor o menor adsorción de sustancias. Por ejemplo, al realizar los experimentos a un pH del medio igual o menor al pKa de los compuestos (1,7 y 4,91 para atrazina e ibuprofeno, respectivamente), el cambio de carga negativa a neutra adquirida se relaciona con un aumento de la solubilidad de los compuestos asociada al carácter iónico del agua, es esta condición hidrofilia de los contaminantes la que podría determinar una menor adsorción de sustancias.

#### **4.2. Experimentos de ozonización y ozonización catalítica con carbón activado**

A continuación, se muestran los resultados obtenidos por los experimentos de ozonización y ozonización catalítica (con los tres carbones activados de estudio), para ambos contaminantes modelo, considerando su reacción en agua nanopure y natural de río con un tiempo de contacto de 30 minutos. Con dosis inicial aproximada de ozono de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  y  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  para atrazina e ibuprofeno respectivamente, en agua nanopure, por otro lado en agua natural de río fue de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  y  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

##### **4.2.1. Cinética de ozonización y ozonización catalítica de contaminantes**

###### **a) Ibuprofeno**

En primer lugar, los resultados graficados en la Figura 15, muestran que el ibuprofeno se remueve, a concentraciones que no son posibles de detectar con el método implementado en HPLC, o sea, que sobrepasan el 99% de detección para agua nanopure en los 30 minutos de reacción. Esto se observa, en todos los casos

estudiados, excepto en la ozonización catalítica con PACH-1000, en donde alcanza 97% de remoción. Los experimentos más favorables en cuanto a remoción en el tiempo, se manifiestan con la ozonización y ozonización catalítica utilizando CO-850, donde la remoción a límites no detectables (>99%) del ibuprofeno se evidencia entre los 15 y 20 minutos de reacción. Este resultado concuerda con los de Quero-Pastor *et al.*, 2014, que obtuvo un 99% de remoción a pH 7 y un tiempo de retención hidráulico de 20 minutos en la planta a escala piloto.

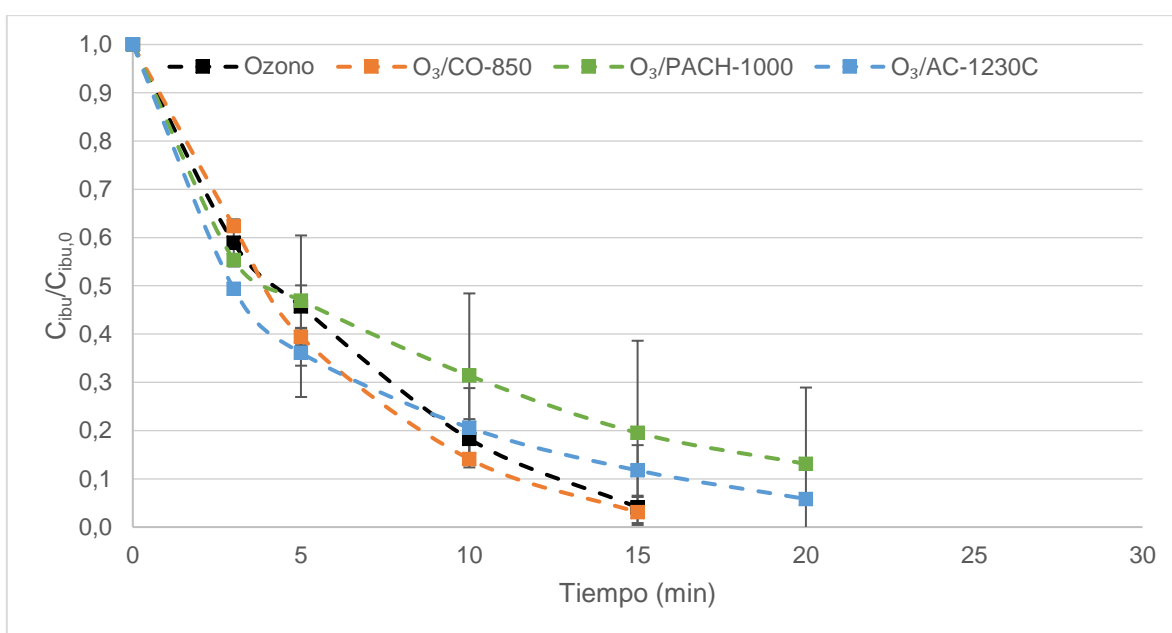


Figura 15: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua nanopure (- -) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: O<sub>3</sub>/CO-850 (■), O<sub>3</sub>/PACH-1000 (■), O<sub>3</sub>/AC-1230C (■).

Al igual que en nanopure, en agua natural de río el ibuprofeno es removido sobre el 99% en los 30 minutos de reacción en la ozonización y ozonización catalítica como se aprecia en la Figura 16, obteniendo los resultados más favorables utilizando el carbón AC-1230C, el cual a los 15 minutos ya presenta una remoción sobre el 99% del contaminante en su acción combinada con ozono, tiempo en el cual la ozonización por sí sola alcanza un 88% de remoción, comparada con 91% y 94%

de la ozonización catalítica con PACH-1000 y CO-850, respectivamente. Cabe destacar que, en agua natural hay una notoria tendencia a mejorar la transformación del fármaco, especialmente para la acción combinada con PACH-1000 y AC-1230C. Estos resultados evidencian una posible descomposición del ozono en la superficie de los carbones activados, formando radicales hidroxilo (Nawrocki, 2013) que reaccionan con el ibuprofeno de forma no selectiva, mejorando la remoción de este. La producción de radicales hidroxilo varía con cada carbón activado, debido a las diferentes características fisicoquímicas y grupos superficiales presentes en cada uno.

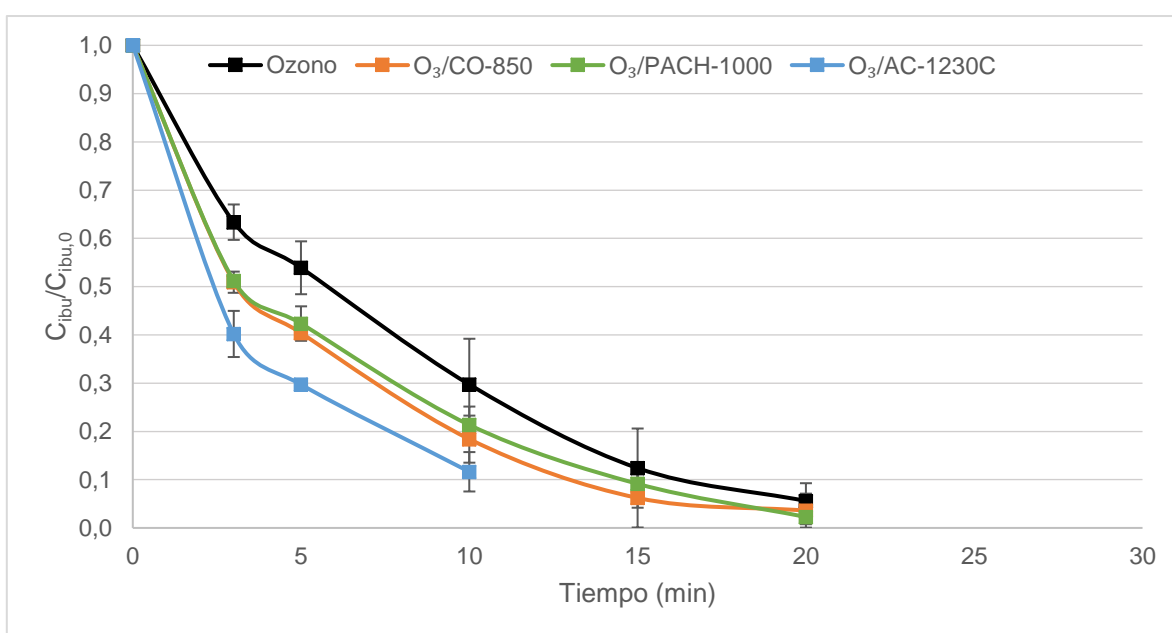


Figura 16: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: O<sub>3</sub>/CO-850 (■), O<sub>3</sub>/PACH-1000 (■), O<sub>3</sub>/AC-1230C (■).

### b) Atrazina

Durante los 30 min de reacción en agua nanopure, la atrazina se degrada sobre el 95% utilizando ozono y ozono junto con el carbón activado AC-1230 (O<sub>3</sub>/AC-1230C), sobre un 90% en el tratamiento de O<sub>3</sub>/CO-850 y entre un 70 y 80% utilizando O<sub>3</sub>/PACH-1000 como se muestra en la Figura 17. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Rozas *et al.*, 2017 con 98% de remoción en ozonización y >90%

remoción en el tratamiento conjunto O<sub>3</sub>/AC-1230C en el mismo tiempo de contacto y dosis de carbón. En el mismo periodo de tiempo pero con una concentración mayor de atrazina, de 10 mg L<sup>-1</sup>, Guzmán-Pérez *et al.*, 2011 obtiene una remoción del 55% del herbicida en ozonización y 80% en el tratamiento conjunto de ozono y carbón activado.

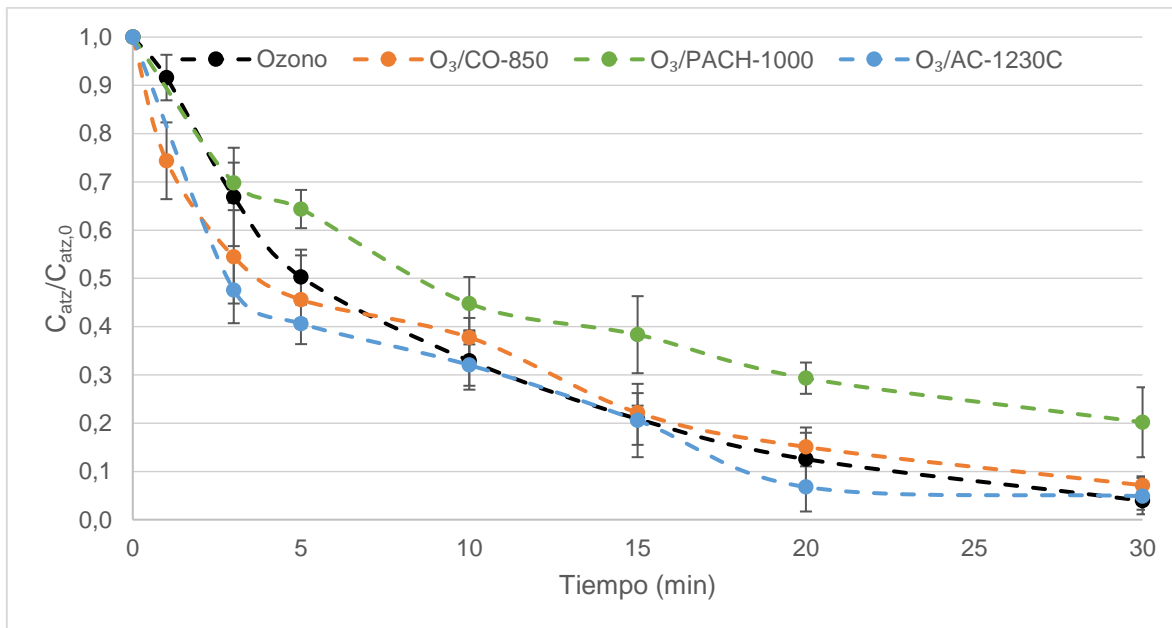


Figura 17: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure (- -) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: O<sub>3</sub>/CO-850 (●), O<sub>3</sub>/PACH-1000 (●), O<sub>3</sub>/AC-1230C (●).

En agua de río en cambio, como se aprecia en la Figura 18, en los 30 min de reacción la remoción de atrazina fue sobre el 99% para todos los tratamientos, tanto de ozonización como de ozonización catalítica con carbón activado, en esta última, inclusive a los 15 minutos de reacción ya se evidencian resultados con tasas de remoción sobre el 98% utilizando el carbón CO-850 y de 97% con el AC-1230C.

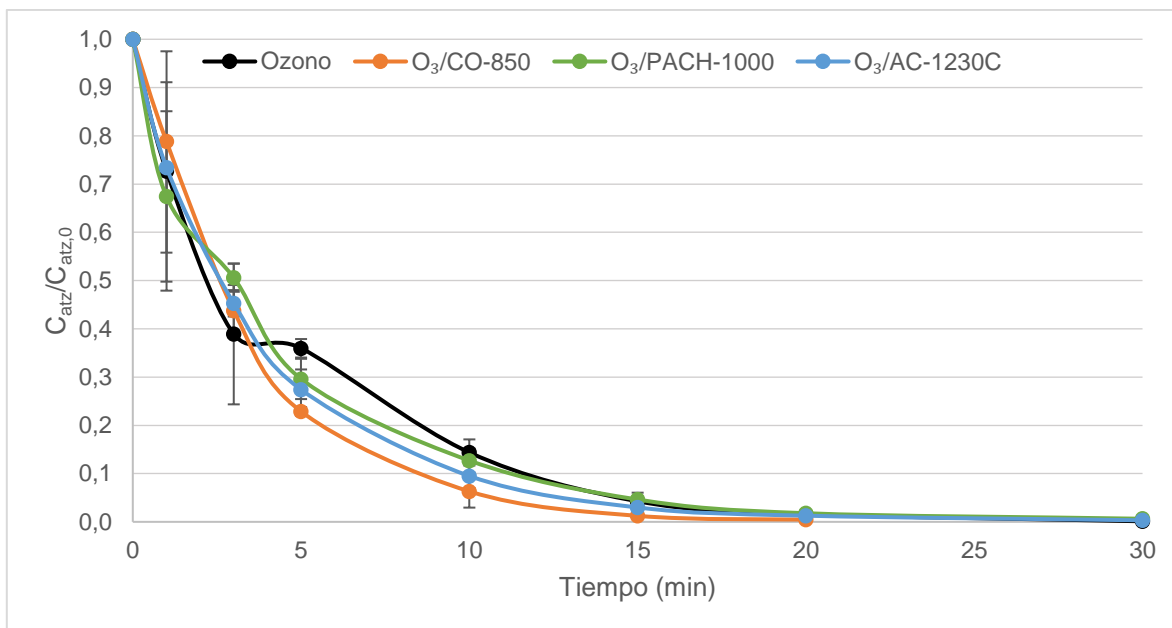


Figura 18: Cinética de degradación de Atrazina en agua natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: O<sub>3</sub>/CO-850 (●), O<sub>3</sub>/PACH-1000 (●), O<sub>3</sub>/AC-1230C (●).

Al comparar los resultados de los experimentos de ozonización y ozonización catalítica se observa que aumenta la degradación de atrazina con agua de río, lo cual se evidencia claramente en la ozonización catalizada con CO-850, cuya remoción aumenta de 93% en 30 minutos con agua nanopure a >99% en 20 minutos con agua de río.

Si se compara la cinética de la ozonización y ozonización catalítica del ibuprofeno frente a las de atrazina, se evidencian grandes diferencias principalmente en agua nanopure, en la cual el ibuprofeno es removido sobre el 99% en los 30 minutos de contacto, mientras que en este tiempo, los mejores resultados en atrazina alcanzan un 96% en ozonización y 95% en ozonización catalítica con AC-1230C. Estos resultados están de acuerdo con las constantes de reacción que presenta la atrazina con ozono ( $k_{O_3 \text{ ATZ}}=6-7,9 \text{ M s}^{-1}$ ) y con radical hidroxilo ( $k_{OH \text{ ATZ}}= 3 \times 10^9 \text{ M s}^{-1}$ ), que son menores que las que presenta el ibuprofeno con ambos oxidantes ( $k_{O_3 \text{ IBU}}=9,6 \text{ M s}^{-1}$  y  $k_{OH \text{ IBU}}=7,5 \times 10^9 \text{ M s}^{-1}$ ) (Tabla 3).

En agua natural, durante los 30 minutos de reacción, el ibuprofeno y la atrazina son removidos sobre el 99% en todos los casos. Se destaca en esta matriz de agua el actuar del AC-1230C, cuyos resultados alcanzan un 97% y >99% de remoción para la atrazina e ibuprofeno, respectivamente, en tan solo 15 minutos (mitad del tiempo total de contacto). Estos resultados se podrían deber a ciertas características de la MON que favorecerían la formación de radicales hidroxilo. En específico, los grupos funcionales presentes en la MON podrían involucrarse en las reacciones en cadena para formar radicales hidroxilos (Acero *et al.*, 2000), los cuales podrían aumentar el potencial de remoción condicionando una transformación mayor del contaminante (Rozas *et al.*, 2017). No obstante, la cantidad de experimentos realizados no son capaces de afirmar una relación directa entre la presencia de la MON y producción de radicales hidroxilo.

Si bien en esta matriz de agua, en general, se ve favorecido el porcentaje de transformación de los contaminantes al usar carbón activado, en agua nanopure la ozonización sin carbón activado obtiene mejores resultados en algunos casos debido a que parte del carácter selectivo de la molécula de ozono (Von Gunten, 2003), beneficia la remoción ambos compuestos debido a que en el caso de la atrazina, esta presenta dobles enlaces y aminas, por otro lado el ibuprofeno contiene en su estructura anillo aromático y dobles enlaces, razón por la cual en ambos casos también hay resultados en cuanto a remoción en agua nanopure, en la cual no hay interferencias de otros grupos funcionales que puedan dificultar la oxidación como se da con el agua natural de río.



#### 4.2.2. Influencia de las características de cada carbón activado

En este apartado se muestran los mismos resultados presentados en la sección 4.2.1 pero esta vez separando las figuras por carbón activado, para realizar un análisis individual de los resultados obtenidos teniendo en cuenta las propiedades texturales que diferencian a los carbones.

##### a) Carbón CO-850

El primer contaminante modelo evaluado, atrazina, obtuvo mejores resultados con el CO-850 (Figura 19) en los experimentos realizados en agua de río, obteniendo una transformación de 98,8% en los primeros 15 minutos utilizando el carbón en conjunto con ozono, comparado con un 93% en 30 minutos con agua nanopure y carbón/ozono. Además en agua nanopure la remoción fue levemente mejor en la experiencia sin carbón activado (96%).

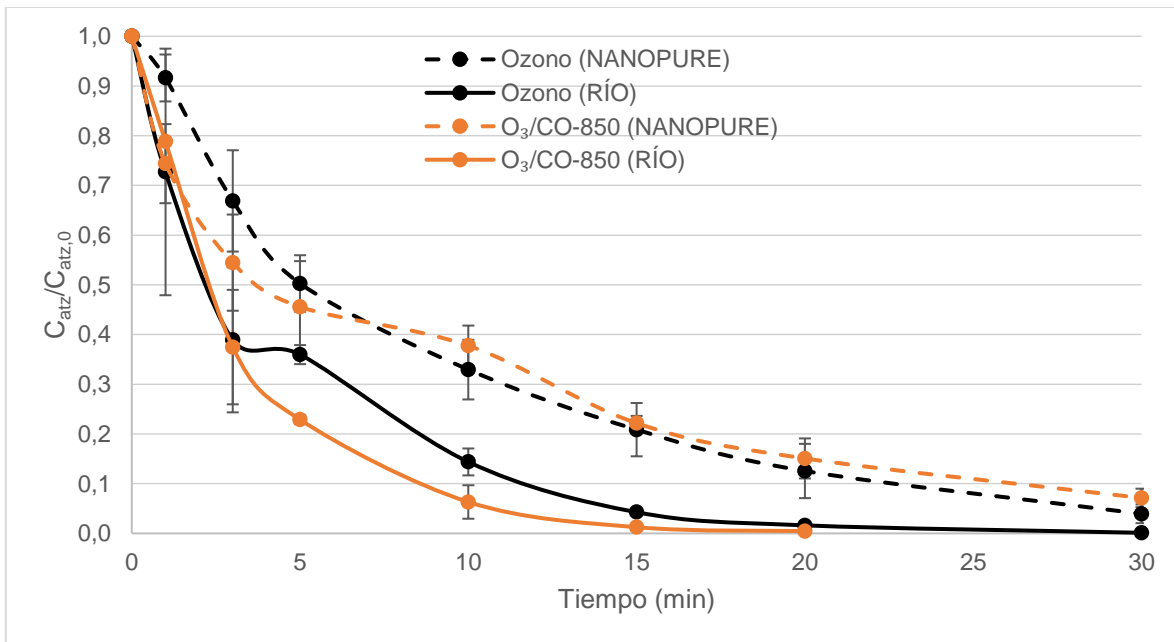


Figura 19: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (●) y ozono catalizado con carbón activado: CO-850 (●).

Por el contrario, a lo sucedido con el herbicida, el ibuprofeno (Figura 20) mostró mayores porcentajes de transformación en los experimentos llevados a cabo con agua nanopure, sin catalizador, en la cual se obtiene una remoción >99% del contaminante a los 20 minutos de contacto. En el caso de la ozonización con el carbón CO-850, a los 15 minutos ya hay un 97% de transformación en agua nanopure y, en la matriz natural por su parte, en este tiempo se alcanza un promedio de 93,8% y >99% al completar los 30 minutos de reacción.

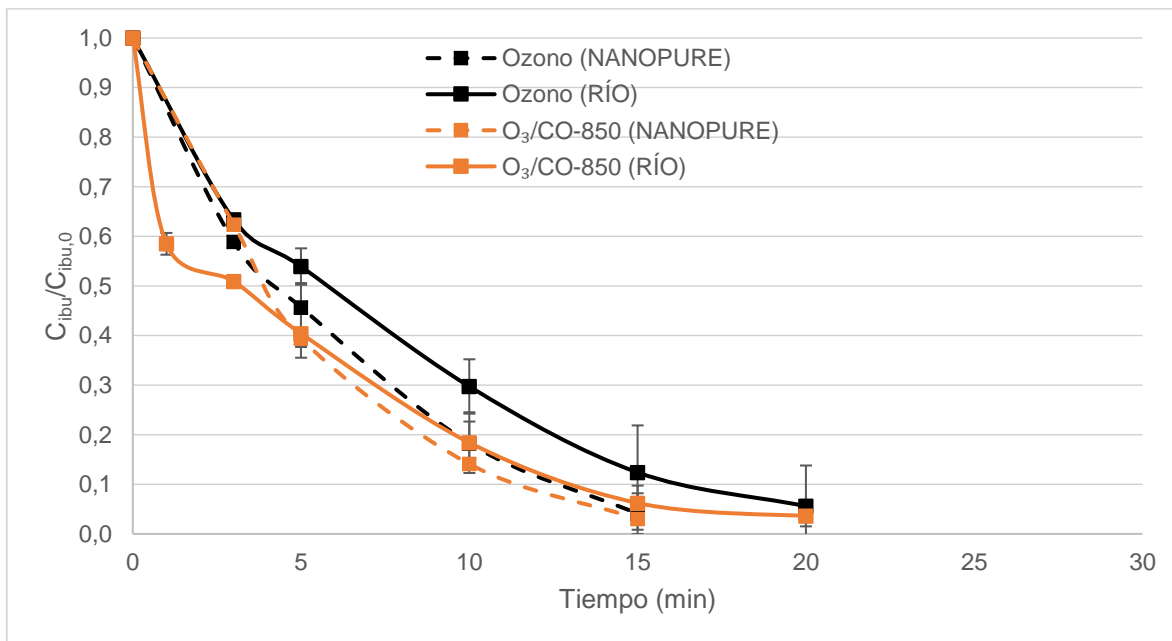


Figura 20: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado: CO-850 (■).

La principal diferencia entre los resultados obtenidos con la atrazina y el ibuprofeno es que la primera obtuvo resultados más favorables en agua natural de río, contrario a lo sucedido con el ibuprofeno, donde este fármaco además obtuvo una remoción total a menor tiempo en agua nanopure, alcanzando transformaciones >99% en 20 minutos de reacción. En las experiencias realizadas en agua natural, para ambos contaminantes existió una mejor transformación en la ozonización catalítica, siendo el CO-850 un aporte en la remoción, lo cual es posible explicar debido a que el pH del medio es menor que el  $pH_{pzc}$  del carbón ( $7,5 \pm 0,2 < 9,80$ ), por lo que en la

superficie del carbón hay un predominio de cargas positivas, provocando una atracción con los contaminantes modelo, cuya carga es negativa a  $\text{pH } 7,5 \pm 0,2$  ( $\text{pK}_a_{\text{ATZ}} = 1,70$  y  $\text{pK}_a_{\text{IBU}} = 4,91$ ). Debido a lo anterior, el mecanismo de adsorción pudo ser capaz de fomentar la reacción superficial para producir radicales hidroxilos (Rozas, 2016).

### b) PACH-1000

Al igual que lo sucedido con la atrazina y el carbón activado analizado anteriormente, se obtienen mejores tasas de remoción del herbicida al utilizar agua de río en el tratamiento  $\text{O}_3/\text{PACH-1000}$  (Figura 21), 99,8% versus 79,8% en agua nanopure. No obstante, las experiencias de ozonización sin este carbón activado muestran una transformación del contaminante mayor en los 30 minutos de reacción para ambas matrices de agua, siendo más marcado el cambio en el agua nanopure, a pesar que en los experimentos con agua de río la ozonización catalítica comienza con porcentajes mayores de remoción.

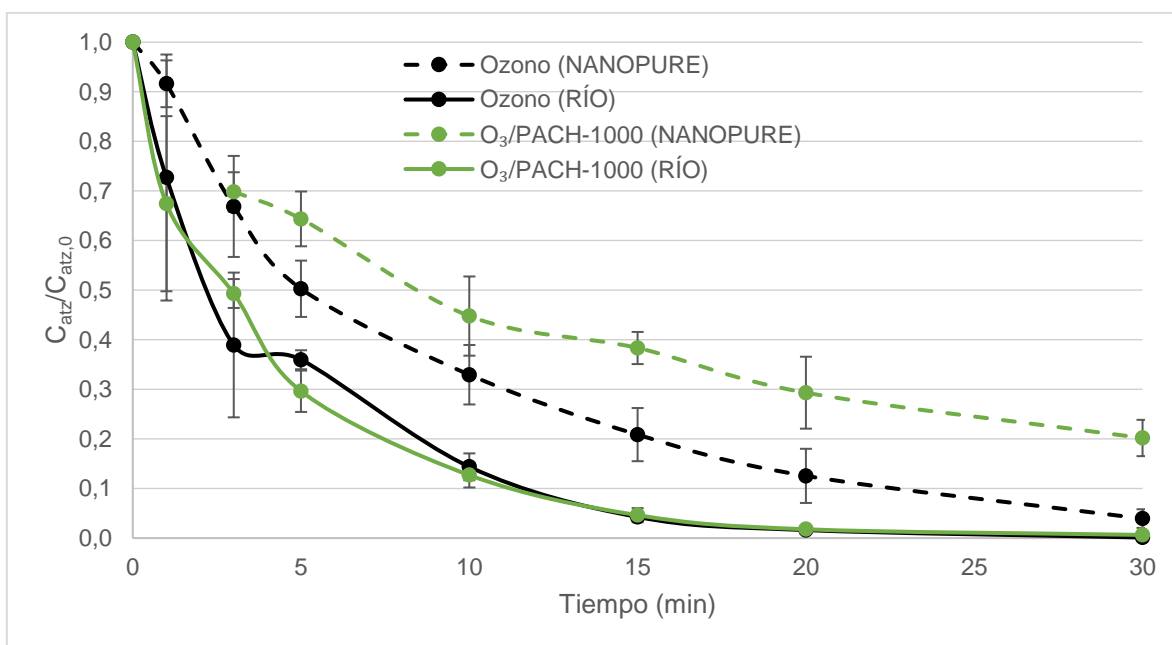


Figura 21: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (●) y ozono catalizado con carbón activado PACH-1000 (●).

En segundo lugar, para el ibuprofeno (Figura 22) la ozonización catalítica fue un aporte en la transformación del contaminante solo en las experiencias con agua de río, con porcentajes de 90,9% y 87,6% con y sin carbón activado, respectivamente, en los primeros 15 minutos de reacción. No obstante, en ambos casos la remoción es total en los 30 minutos.

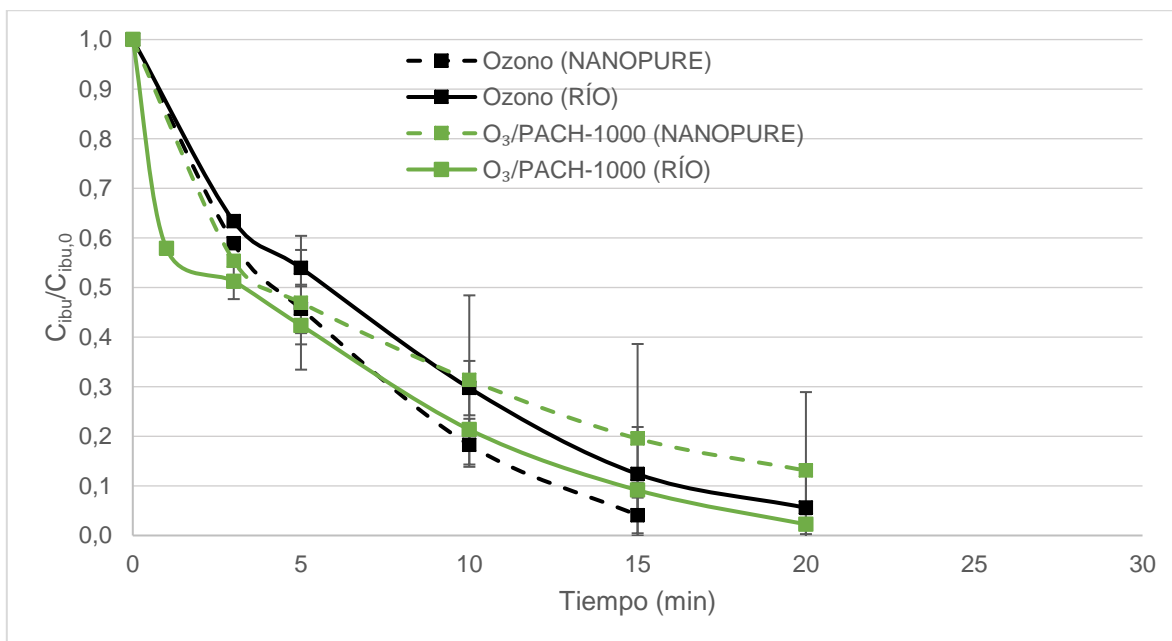


Figura 22: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado PACH-1000 (■).

Para ambos contaminantes la ozonización catalítica fue un aporte en las experiencias con agua de río, por el posible aporte de la MON como iniciador o promotor de las reacciones en cadena de radicales hidroxilos potenciando una remoción mayor a causa de un mayor espectro de acción. Sin embargo, en agua nanopure, existen mejores resultados en los experimentos realizados sin carbón activado, lo anterior se puede explicar por el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  del PACH-1000, al ser menor que el pH del medio ( $\text{pH}_{\text{pzc}}=2,73$ ), predominan las cargas negativas en la superficie del carbón por lo que existe una repulsión contra la atrazina e ibuprofeno, cuyas cargas a  $\text{pH } 7,5 \pm 0,2$  también son negativas a causa de su  $\text{pKa}$ , dificultando las reacciones superficiales capaces de producir radicales hidroxilo (Rozas, 2016).

### c) AC-1230C

Los experimentos de ozonización utilizando el carbón activado AC-1230C, obtuvieron nuevamente mejores resultados en agua de río (Figura 23) y cuyo aporte del carbón activado se evidencia en los porcentajes de transformación obtenidos desde el minuto 5 en adelante, sin embargo, en los 30 minutos de reacción el tratamiento en conjunto de O<sub>3</sub>/AC-1230C evidencia una remoción promedio >99% en ozonización y ozonización catalítica. En concordancia con lo anterior, los porcentajes de remoción finales en agua nanopure son >95% para ambos casos. No obstante, en los primeros minutos se evidencia el aporte del carbón al ser levemente más rápida la remoción con la presencia de este. Resultados similares a los de Rozas et al., 2017 (Anexo 1.3, Tabla A.1.3.3) a pH 7,5 en agua nanopure con 2,8 mg L<sup>-1</sup> de atrazina e igual dosis de carbón activado AC-1230C (20 mg L<sup>-1</sup>).

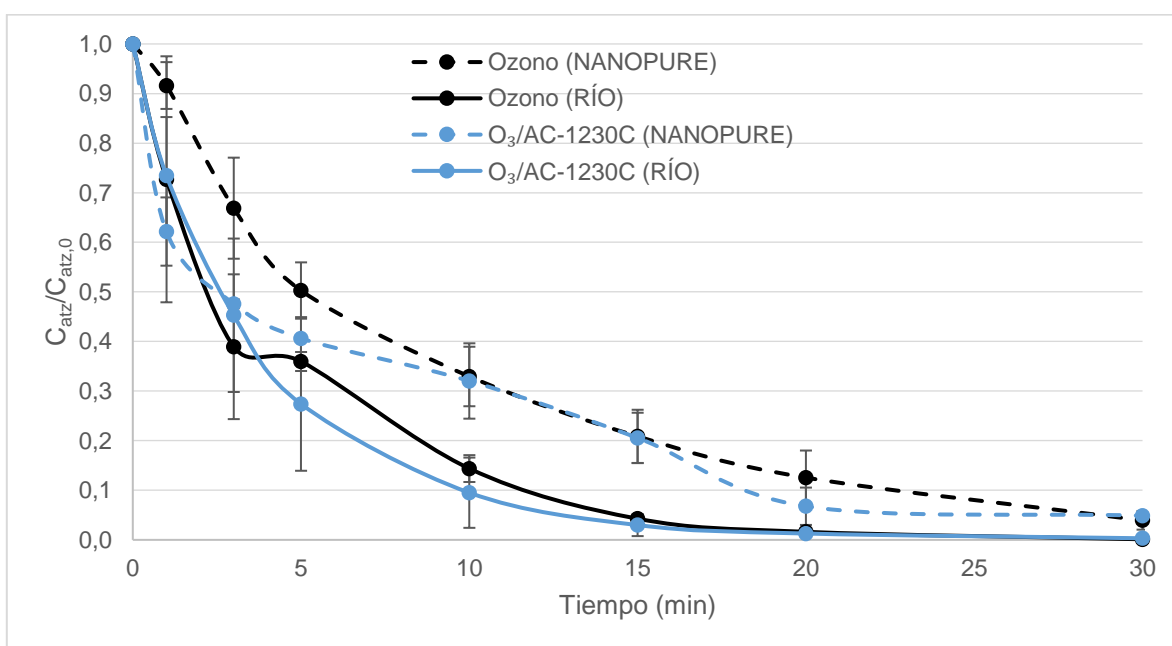


Figura 23: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (●) y ozono catalizado con carbón activado AC-1230C (●).

Finalmente, el ibuprofeno (Figura 24) es transformado >99% en los 30 minutos de reacción tanto en los experimentos de ozonización como ozonización catalizada con el carbón AC-1230C, tanto en agua nanopure como natural de río, inclusive en esta

última llegando a alcanzar remoción >99% a los 15 minutos al utilizar AC-1230C, comparado con un 87,6% sin carbón en este mismo tiempo y matriz de agua.

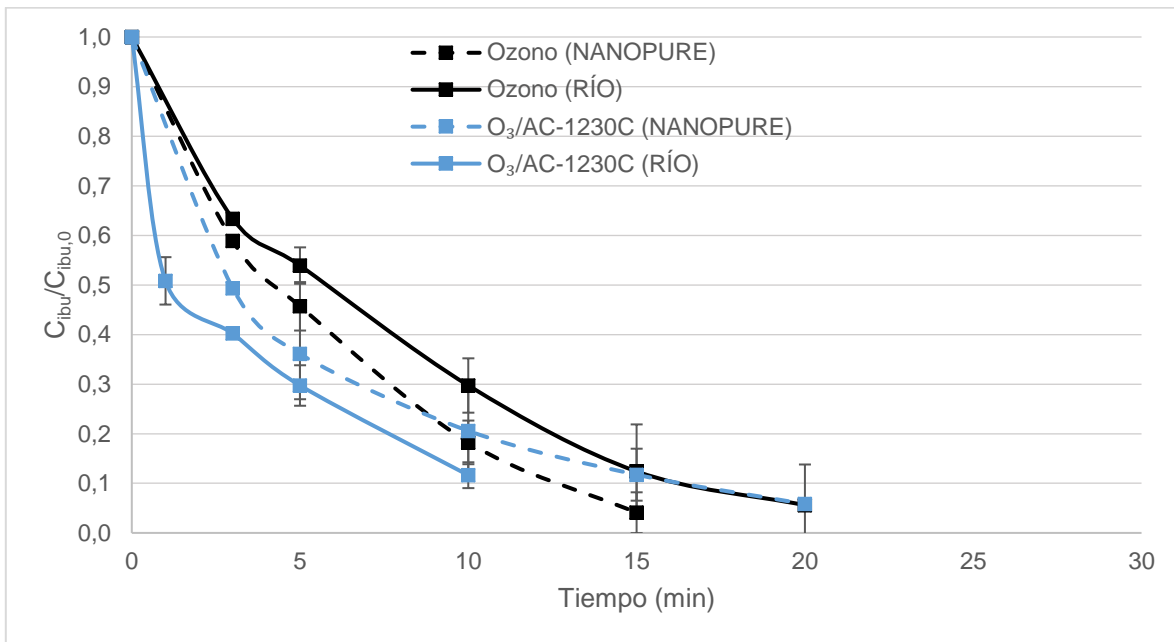


Figura 24: Cinética de degradación de Ibuprofeno en agua nanopure (- -) y natural de río (—) mediante reacciones con ozono (■) y ozono catalizado con carbón activado AC-1230C (■).

Se obtuvieron mayores porcentajes de remoción de la atrazina e ibuprofeno utilizando este carbón activado debido a que este presenta un  $pH_{pzc}=9,70$  que al compararlo con el  $pH 7,5 \pm 0,2$  del medio ocasiona una carga neta superficial positiva que atrae la adsorción de los contaminantes cuya carga este pH es negativa, a pesar de que este fenómeno también se daba con el CO-850, el carbón AC-1230C presenta mejores resultados al tener también una mayor variedad de poros que favorecen una mayor adsorción de sustancias, fomentando fenómenos de reacción superficiales que permiten producir radicales hidroxilo (Rozas, 2016).

### 4.2.3.Efectos en el pH

Es relevante dar a conocer las variaciones existentes entre el pH inicial y final promedio de los experimentos de ozonización y ozonización catalítica debido a que

este es un factor que influye en la transformación de los contaminantes modelo y consiguiente remoción en agua nanopure como también natural de río, ya que, por ejemplo, el pH del medio va a condicionar una carga negativa o positiva del carbón en su superficie dependiendo del  $pH_{pzc}$  de este.

En primer lugar, cabe destacar que con el objetivo de conocer la influencia de un pH constante en la transformación de la atrazina, se realizaron experimentos de ozonización catalítica de atrazina adicionando buffer fosfato 5 mM a la solución de agua nanopure con el herbicida, obteniendo los resultados que se muestran en las figuras 25, 26 y 27, los cuales muestran que además de mantenerse el pH aproximadamente constante (Tabla 9), también la presencia del buffer en el sistema mejora notablemente la remoción de los contaminantes modelo, siendo la ozonización catalítica con PACH-1000 la más favorecida, debido a que la atrazina es transformada en un 70% en 30 minutos sin el buffer y 98% en la mitad del tiempo al adicionar este, similar a lo que sucede con la ozonización utilizando AC-1230C, donde se alcanza una remoción de 95% en 30 minutos sin el buffer y 98% en la mitad del tiempo en la presencia de este. Una posible explicación de este fenómeno es que a pH alcalinos, la velocidad de reacción está dominada por el mecanismo de radicales hidroxilos, potenciando un ataque no selectivo al contaminante, traducido en un mayor porcentaje de remoción de este (Vilches, 2018).

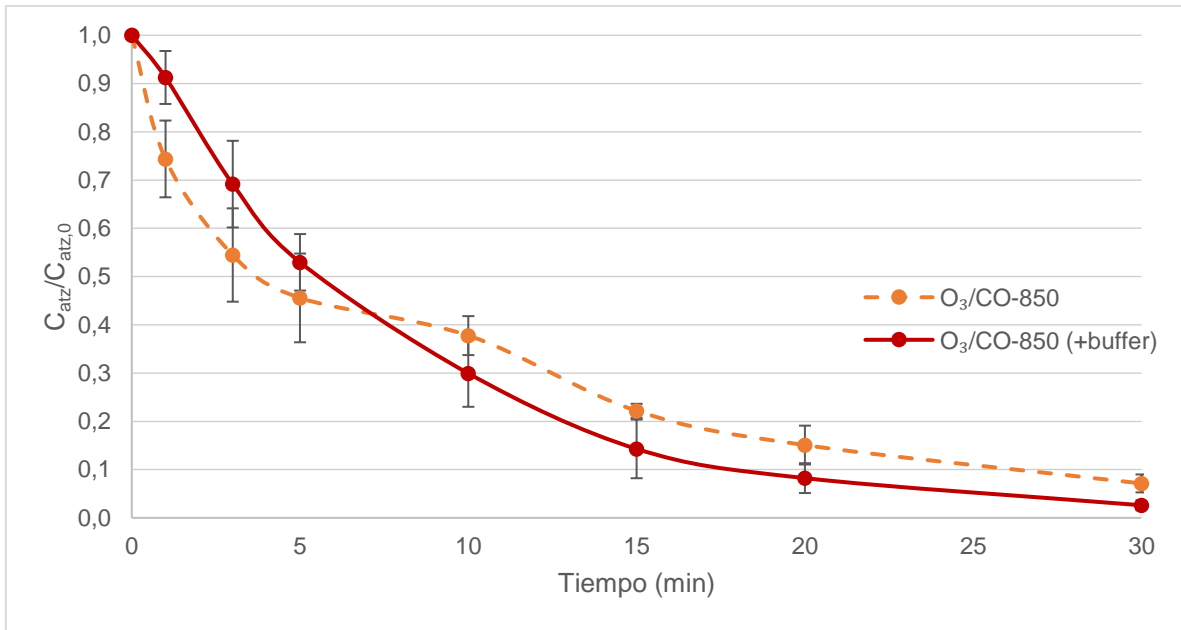


Figura 25: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure con O<sub>3</sub>/CO-850 (●) y O<sub>3</sub>/CO-850+buffer (●).

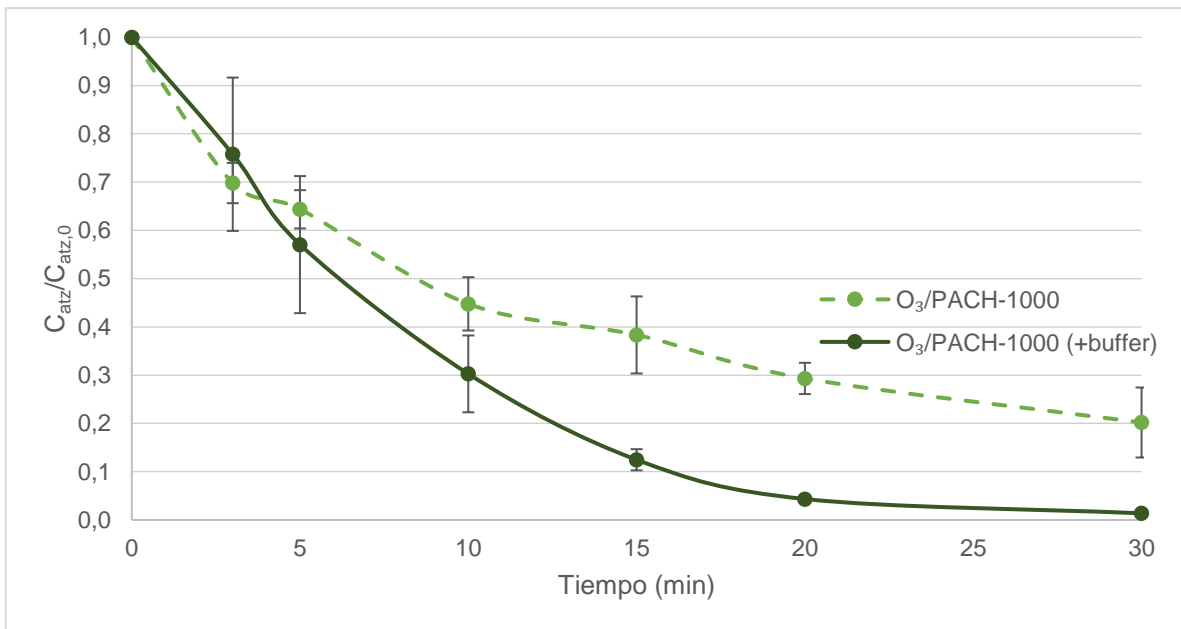


Figura 26: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure con O<sub>3</sub>/PACH-1000 (●) y O<sub>3</sub>/PACH-1000 + buffer (●).



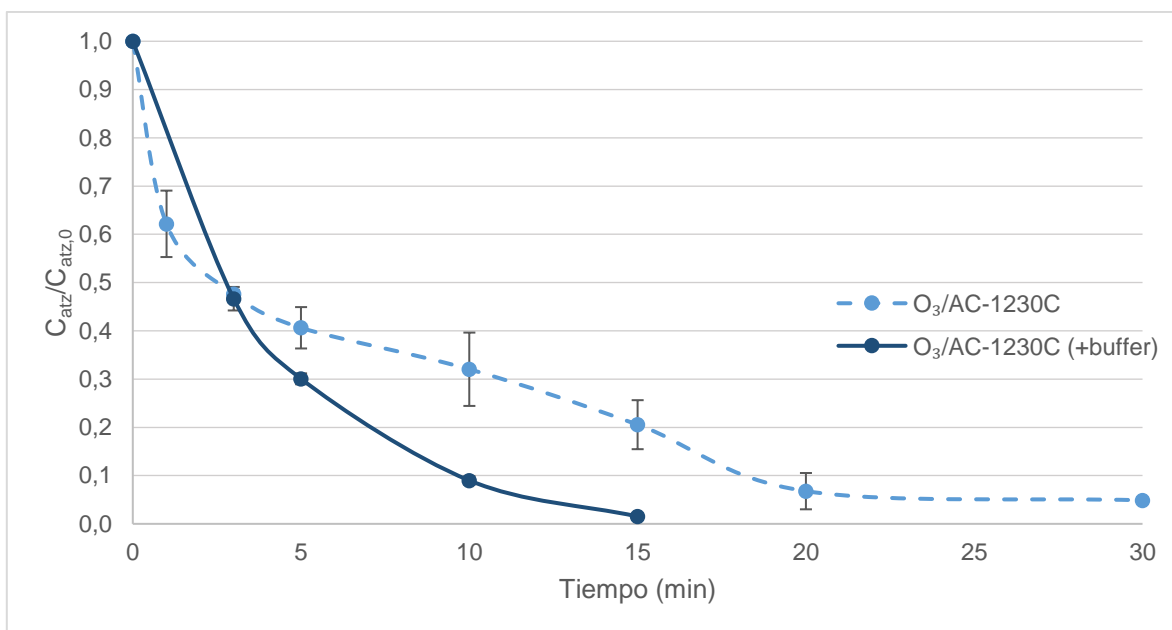


Figura 27: Cinética de degradación de Atrazina en agua nanopure con O<sub>3</sub>/AC-1230 (●) y O<sub>3</sub>/AC-1230 + buffer (●)

Las tablas 9 y 10 presentan los valores de pH inicial y final para los experimentos de ozonización y ozonización catalítica para atrazina e ibuprofeno en agua nanopure y natural, sin embargo la discusión se realiza en torno a la variación de pH indicado en la Tabla 11 debido a que los pH iniciales no siempre fueron iguales.

Tabla 9: pH inicial y final de los experimentos de ozonización y ozonización catalítica de los contaminantes modelo en agua nanopure.

	pH (± 0,2)	O <sub>3</sub> (nano pure)	O <sub>3</sub> / CO-850 (nano pure)	O <sub>3</sub> / CO-850 (nanopure) +buffer	O <sub>3</sub> / PACH- 1000 (nano pure)	O <sub>3</sub> / PACH- 1000 (nanopure) +buffer	O <sub>3</sub> /AC- 1230 (nano pure)	O <sub>3</sub> /AC- 1230 (nanopure) +buffer
ATZ	pHi	7,43	7,28	7,36	7,49	7,36	7,41	7,13
	pHf	↓5,69	↓5,56	↓7,33	↓4,09	↓7,27	↓5,34	↓7,07
IBU	pHi	7,40	7,35	-	7,35	-	7,21	-
	pHf	↓6,19	↓6,18		↓5,48		↓5,58	

Tabla 10: pH inicial y final de los experimentos de ozonización y ozonización catalítica de los contaminantes modelo en agua de río.

	pH ( $\pm 0,2$ )	O <sub>3</sub> (río)	O <sub>3</sub> /CO-850 (río)	O <sub>3</sub> /PACH- 1000 (río)	O <sub>3</sub> /AC- 1230 (río)
Atrazina	pH inicial	7,56	7,68	7,52	7,57
	pH final	↓7,50	↓7,17	↓7,39	↓7,22
Ibuprofeno	pH inicial	7,03	7,12	7,18	7,21
	pH final	↓6,79	↓6,92	↓6,70	↓6,89

Tabla 11: Variación promedio del pH en experimentos de ozonización y ozonización catalítica de los contaminantes modelo.

		O <sub>3</sub> (nano pure)	O <sub>3</sub> / CO- 850 (nano pure)	O <sub>3</sub> / PACH- 1000 (nano pure)	O <sub>3</sub> /AC- 1230 (nano pure)	O <sub>3</sub> (río)	O <sub>3</sub> / CO- 850 (río)	O <sub>3</sub> / PACH- 1000 (río)	O <sub>3</sub> /AC- 1230 (río)
ATZ	$\Delta$ pH	-1,74	-1,72	<b>-3,4</b>	-2,07	-0,1	-0,51	-0,13	-0,35
IBU	$\Delta$ pH	-1,21	-1,17	<b>-1,87</b>	-1,63	-0,2	-0,2	-0,48	-0,32

Para los experimentos de atrazina, las mayores variaciones se llevaron a cabo en agua nanopure, con disminuciones del pH de hasta 3,4 puntos promedio en los experimentos de ozonización catalítica con PACH-1000, seguido por aquellos realizados con el carbón AC-1230C y el CO-850 por último, cuya variación fue casi igual que aquellas experiencias de ozonización no catalítica. Por su parte, en agua de río, las variaciones fueron muy pequeñas, donde la disminución más significativa se evidenció en el tratamiento en conjunto de ozono con el carbón CO-850 (0,51 puntos promedio).

Vilches, 2018 estudió el efecto del pH en la velocidad de remoción de atrazina obteniendo como conclusiones que a pH 9 la mayor velocidad de reacción es gracias al mecanismo de radicales hidroxilo, siendo este responsable de entre un 93 y 98% de la oxidación de este herbicida, contrario a lo que sucede a pH 4, donde el efecto es 33%, finalmente a un pH 6 el mecanismo constituye un 67% de la ozonización de atrazina. Además determinó el efecto de un atrapador de radicales sobre la reacción, concluyendo que la concentración de atrazina tiene una disminución bastante más acelerada cuando no hay atrapadores en el sistema.

Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos debido a que es en agua natural donde hay una disminución menor del pH, manteniéndolo alcalino, semejante a lo que sucede al agregar un buffer a la solución de atrazina en agua nanopure, donde el pH es prácticamente constante, favoreciendo probablemente las reacciones de iniciación, por ejemplo con iones hidróxidos, más abundantes en soluciones básicas. Lo anterior se visualiza con mayor énfasis en el PACH-1000, quien presenta la mayor disminución de pH en agua nanopure debido a su bajo  $pH_{pzc}$ , y quien aumenta notablemente la capacidad de remover atrazina del medio al agregar buffer al sistema, de un >70% remoción en 30 minutos a >98% en tan solo 15 minutos.

Los experimentos realizados con ibuprofeno por su parte, también obtuvieron mayores disminuciones de pH al utilizar agua nanopure donde los cambios, de mayor a menor, se evidenciaron en los tratamientos  $O_3$ /PACH-1000,  $O_3$ /AC-1230C,  $O_3$ /CO-850 y  $O_3$ . En agua de río en cambio, las menores disminuciones se llevaron a cabo en las experiencias  $O_3$ /CO-850 con 0,2 puntos de cambio.

Al comparar los efectos en el pH para los experimentos con atrazina e ibuprofeno, es posible apreciar que los mayores cambios se reflejan en agua nanopure para ambos, lo cual es esperable debido a que en el agua natural, la MON actúa como un buffer natural con una tendencia a estabilizar el pH, por lo que en agua de río, ningún cambio superó los 0,51 puntos de cambio de pH, caso obtenido para la atrazina en agua de río en el tratamiento  $O_3$ /CO-850.

Cabe destacar que la mayor disminución se manifiesta en la ozonización catalítica con el carbón activado PACH-1000, con 3,4 puntos de disminución para el herbicida frente a 1,87 que también fue el mayor para el fármaco. Lo anteriormente señalado se justifica por el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  del carbón correspondiente a 2,73 siendo el más bajo en comparación con los otros dos carbones ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$  CO-850=9,80 y  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  AC-1230=9,70), además el PACH-1000 posee una acidez total muy elevada y fuerte de 1,25 mmol  $\text{g}^{-1}$  frente a 0,25 mmol  $\text{g}^{-1}$  para el CO-850 y AC-1230C.

En las experiencias con el herbicida es donde la disminución es mucho más pronunciada en el pH final, a pesar de que con el fármaco también se evidencian disminuciones de pH. De manera general, el pH de la solución puede disminuir por dos razones: 1) la transformación de los compuestos modelo, que involucra una ruptura de moléculas que en algunos casos podría desencadenar la formación de compuestos más ácidos y, 2) que sea el carbón el que, al ozonizarse, cambie su química superficial, volviéndola más ácida.

### 4.3. Cálculo de la Energía Eléctrica por Orden

La Energía Eléctrica por Orden (EEo) es una figura de mérito establecida por IUPAC para estandarizar los distintos sistemas de tratamiento en una unidad de medida que permita comparar las tecnologías. Se define como “*la energía eléctrica, en kilowatts-hora (KWh), requerida para degradar un contaminante por un orden de magnitud en una unidad de volumen (ej. 1 m<sup>3</sup>) de agua o aire contaminado*” (Bolton *et al.*, 2001).

En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos del cálculo del EEO para los diferentes experimentos realizados en agua de río a partir de la metodología establecida en el apartado 3.4, se tomó como referencia el ozonizador OZOCAV con 15 W de consumo. Cabe destacar que no se considera la energía de mezclado ni producción de materias primas, además, solo se considera el cálculo en agua de río debido a que es el único proceso que no representa variaciones drásticas de pH, por lo que es posible comparar sus valores al tener condiciones equivalentes.

Los resultados (Tabla 12) muestran que los mayores requerimientos de energía corresponden a los experimentos con menor porcentaje de remoción, debido a que la ecuación matemática del EEO es lineal, por lo tanto, al disminuir la constante de pseudo primer orden ( $K1'$ ) ubicada en el denominador, los requerimientos de energía aumentan. El menor porcentaje de remoción en los experimentos analizados corresponde a la ozonización de ibuprofeno, con 19,5 [Kwh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>], esto da un indicio de que la ozonización catalítica sería, en general un aporte en cuanto a requerimientos energéticos debido a que se necesitaría menos electricidad para disminuir un contaminante en un orden de magnitud, en un metro cúbico de agua contaminada. En comparación con los procesos descritos en bibliografía (Anexo 1.9), los resultados en términos amplios concuerdan con los expuestos, debido a que la ozonización catalítica requiere EEO entre 7,3 y 22,0 [Kwh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>] (Mecha *et al.*, 2017). Se destaca que estos procesos requieren un requerimiento mucho mayor en términos de energía comparado con otro proceso de oxidación avanzada de similares características, correspondiente a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el

cual expone valores que van de 0,8 a 1,5 [Kwh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>] para atrazina y ~0,6 [Kwh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>] para ibuprofeno. Este Proceso de Oxidación avanzada consiste en la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Tabla 12: Resultados del cálculo de la Energía Eléctrica por Orden (EEo) promedio de ozonización y ozonización catalítica realizados para atrazina e ibuprofeno, en agua nanopure y natural.

Contaminante	Tratamiento		Natural de río [Kwh m <sup>-3</sup> orden <sup>-1</sup> ]
<b>Atrazina</b>	Ozonización	Ozono	12,2
	Ozonización catalítica	O <sub>3</sub> /CO-850	9,7
		O <sub>3</sub> /PACH-1000	15,4
		O <sub>3</sub> /AC-1230	13,6
<b>Ibuprofeno</b>	Ozonización	Ozono	<b>19,5</b>
	Ozonización catalítica	O <sub>3</sub> /CO-850	16,3
		O <sub>3</sub> /PACH-1000	15,6
		O <sub>3</sub> /AC-1230	13,7

## 5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados en este estudio se concluye lo siguiente.

1. La adsorción es mayor para atrazina que ibuprofeno y utilizando el carbón activado AC-1230C, en ambos contaminantes debido a características como su  $pH_{pzc}$  y  $V_{microporos}$ , principalmente.

En ozonización y ozonización catalítica hay una transformación más rápida de ibuprofeno debido a sus mayores constantes de reacción comparadas con las de atrazina, correspondientes a  $K_{O_3\ ATZ}=6-7,9\ M\ s^{-1}$ ,  $K_{OH\ ATZ}=3\times 10^9\ M\ s^{-1}$ , y  $K_{O_3\ IBU}=9,6\ M\ s^{-1}$ ,  $K_{OH\ IBU}=7,5\times 10^9\ M\ s^{-1}$  (Tabla 3).

2. El área no es la característica superficial que controla la producción de radicales hidroxilo y consiguiente transformación de compuestos, debido a que el PACH-1000 tiene un área superficial muy por sobre los demás ( $A_{BET, PACH-1000}: 1675$ ,  $A_{BET, AC1230C}: 978$ ,  $A_{BET, CO-850}: 716$ ), sin embargo, es el carbón activado AC-1230C el que obtiene mejores resultados en cuanto a remoción de los compuestos modelo en su acción conjunta con el ozono, alcanzando resultados sobre el >99% en agua natural. De esta forma, se concluye que la formación de radicales y transformación de contaminantes modelo está dominada por el pH del medio y su relación con todas las características fisicoquímicas de los carbones.
3. Los experimentos de ozonización catalítica con baja remoción de contaminantes, presentan los mayores requerimientos de energía eléctrica por orden (Eeo). En general, todos presentan Eeo mayores que las reportadas para UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para ambos contaminantes modelo, con valores que van de 0,8 a 1,5 [Kwh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>] para atrazina y ~0,6 [Kwh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>] para ibuprofeno, frente a los valores reportados para ozonización catalítica con carbón activado, que van entre 13,7 a 19,5 [Kwh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>] y 9,7 a 15,4 [Kwh m<sup>-3</sup> orden<sup>-1</sup>] para atrazina e ibuprofeno respectivamente.

Finalmente, con respecto al objetivo general de *Evaluar la transformación de contaminantes orgánicos utilizando carbones activados de diferentes características*, se concluye que los resultados más favorables se obtienen en los experimentos de ozonización catalítica utilizando el carbón AC-1230C, cuya variedad de poros y  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  le confieren características afines con la remoción de contaminantes modelo.



## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abarikwu, S. O., Farombi, E. O., and Pant, A. B. (2013). "The reproductive toxicity of atrazine, an endocrine disruptor." *Toxicology Letters*, Elsevier Ireland Ltd, 221(2013), S215.
- Acero, J. L., and Von Gunten, U. (2000). "Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment." *Ozone: Science and Engineering*, 22(3), 305–328.
- Ackerman. (2007). The economics of atrazine. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 13(4), 437–445. <https://doi.org/10.1179/oeh.2007.13.4.437>.
- Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F., and Jekel, M. (2014). "Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment." *Water Research*, Elsevier Ltd, 55, 185–193.
- Arnold E. Greenberg. (1992). APHA Method 9221: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 552.
- Barceló, Damià, L., and López, M. J. (2008). "Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes." *Panel científico técnico de seguimiento de la política del agua. Jornada de presentación de resultados*, 1–27.
- Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., and Snyder, S. A. (2009). "Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water." *Environmental Science and Technology*, 43(3), 597–603.

- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., and Tolman, C. A. (2001). "Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 627–637.
- Bottoni, P., Grenni, P., Lucentini, L., and Caracciolo, A. B. (2013). "Terbutylazine and other triazines in Italian water resources." *Microchemical Journal*, Elsevier B.V., 107, 136–142.
- Chemical Abstracts Service (2018). Página web: <http://support.cas.org/content/chemical-substances> (consultado el 10 de abril del 2018)
- Connors, S., Lanza, R., and Sirocki, A. (2013). "Removal of Ibuprofen from Drinking Water using Adsorption." 98.
- David Yao, C. C., and Haag, W. R. (1991). "Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants." *Water Research*, 25(7), 761–773.
- Decreto 735 del Ministerio de Salud Pública, sobre "Reglamento de Servicios de Agua Destinados al Consumo Humano". Publicado el 19 de diciembre del 1969.
- Diario Oficial de la Unión Europea (2014). Union Europea. Recuperado a partir de [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L\\_.2004.078.01.0053.01.ENG](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2004.078.01.0053.01.ENG).
- Douglas A. Skoog, F. James Holler, T. A. N. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*.

- EPA. (1999). "Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection." *United States Environmental Protection Agency*, 1–7.
- EPA. (2018). Drinking water Treatability Database: Powdered Activated Carbon. *United States Environmental Protection Agency*. Recuperado a partir de <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do>
- Gunten, U. Von, Rivera-utrilla, J., and Sa, M. (2005). "Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters." *Water Science and Technology*, 39, 3189–3198.
- Guzman-Perez, C. A., Soltan, J., and Robertson, J. (2011). "Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon." *Separation and Purification Technology*, Elsevier B.V., 79(1), 8–14.
- Henríquez-Villa, D. (2012). "Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, región del Biobío, Chile."
- Ijpelaar, G. F., Harmsen, D. J. H., Beerendonk, E. F., van Leerdam, R. C., Metz, D. H., Knol, A. H., Fulmer, A., and Krijnen, S. (2010). "Comparison of low pressure and medium pressure UV lamps for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of natural waters containing micro pollutants." *Ozone: Science and Engineering*, 32(5), 329–337.
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., and Gamal El-Din, M. (2006). "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review." *Ozone: Science and Engineering*, 28(6), 353–414.

- Litter, M., Bircher, K., Oppenländer, T., Bolton, J., and Keen, O. (2018). "Standard reporting of Electrical Energy per Order (EEO) for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactors (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry*, 90(9), 1487–1499.
- Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., and Hanke, G. (2007). "Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1469–1478.
- López-Roldán, P., López De Alda, M. J., and Barceló, D. (2004). "Simultaneous determination of selected endocrine disruptors (pesticides, phenols and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(3), 599–609.
- Quero-Pastor, M. J., Garrido-Perez, M. C., Acevedo, A., and Quiroga, J. M. (2014). "Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study." *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., 466–467, 957–964.
- Machado, K. C., Grassi, M. T., Vidal, C., Pescara, I. C., Jardim, W. F., Fernandes, A. N., Sodr e, F. F., Almeida, F. V., Santana, J. S., Canela, M. C., Nunes, C. R. O., Bichinho, K. M., and Severo, F. J. R. (2016). "A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil." *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., 572, 138–146.

- Mecha, A. C., Onyango, M. S., Ochieng, A., and Momba, M. N. B. (2017). "Ultraviolet and solar photocatalytic ozonation of municipal wastewater: Catalyst reuse, energy requirements and toxicity assessment." *Chemosphere*, Elsevier Ltd, 186, 669–676.
- McElroy, F., Mikel, D., and Nees, M. (1997). "Determination of Ozone By Ultraviolet Analysis." *Ambient Air Specific Methods, Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems*, II, 1–41.
- Nawrocki, J. (2013). "Applied Catalysis B : Environmental Catalytic ozonation in water : Controversies and questions . Discussion paper." *Applied Catalysis B, Environmental*," Elsevier B.V., 142–143, 465–471.
- Nebout, P., Cagnon, B., Delpoux, S., Di Giusto, A., and Chedeville, O. (2016). "Comparison of the Efficiency of Adsorption, Ozonation, and Ozone/Activated Carbon Coupling for the Removal of Pharmaceuticals from Water." *Journal of Environmental Engineering*, 142(2), 04015074.
- Pubchem, Open Chemistry Database, (2018). Disponible en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ibuprofen#section=Decomposition>
- Remberger, M., Wiklund, P., Woldegiorgis, A., Viktor, T., Kaj, L., and Brorström-lundén, E. (2009). "Anti-inflammatory and analgesic drugs in WWTP influent and effluent streams and the occurrence in the aquatic environment." (November 2008), 2–38.
- Ribaudó, M., and Bouzaher, A. (1994). "Atrazine : Environmental Characteristics and Economics of Management." *Agricultural Economic Report*, (699), 16.

- Rickard, K., Drew, D., and Assessor, C. R. (2018). "Atrazine Human Health Risk Assessment D418316 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY WASHINGTON, D.C. 20460."
- Richardson, S. D. (2007). "Water analysis: Emerging contaminants and current issues." *Analytical Chemistry*, 79(12), 4295–4323.
- Ridder, D. J., Villacorte, L., Verliefde, A. R. D., Verberk, J. Q. J. C., Heijman, S. G. J., Amy, G. L., and van Dijk, J. C. (2010). "Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon." *Water Research*, Elsevier Ltd, 44(10), 3077–3086.
- Rodriguez, F. (2003). "Influencia del tratamiento con ozono en los procesos de potabilización del agua." *Jornadas Técnicas de Ciencias Ambientales*.
- Rossner Campos, A. A. (2008). "Removal of Polar and Emerging Organic Contaminants by Alternative Adsorbents." *North Carolina State University*.
- Rossner A., S. A. Snyder, D. R. U. Knappe. (2009). "Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents." *Water Research*. 43, 3787-3796.
- Rozas, Oscar (2016). "Presencia de Microcontaminantes Orgánicos en el río Biobío : Evaluación de Procesos de Oxidación Avanzada , UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> / CAP , como alternativas para su abatimiento"
- Rozas, O., Baeza, C., Núñez, K., Rossner, A., Urrutia, R., and Mansilla, H. D. (2017). "Organic micropollutants (OMPs) oxidation by ozone: Effect of activated carbon on toxicity abatement." *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., 590–591, 430–439.
- Rozas, O., Vidal, C., Baeza, C., Jardim, W. F., Rossner, A., and Mansilla, H. D. (2016). "Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment and toxicity assessment." *Water Research*, 98, 109–118.

- SAG (2018). Lista de plaguicidas autorizados. Servicio Agrícola y Ganadero.
- Sevilla, U. de. (2002). "Manual Del Carbón Activo." *Aula.Aguapedia.Org*, 1–89.
- Saeid, S., Tolvanen, P., Kumar, N., Eränen, K., Peltonen, J., Peurla, M., Mikkola, J. P., Franz, A., and Salmi, T. (2018). "Advanced oxidation process for the removal of ibuprofen from aqueous solution: A non-catalytic and catalytic ozonation study in a semi-batch reactor." *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, 230(January), 77–90.
- Salem, N. A., and Yakoot, S. M. (2016). "Non-steroidal anti-inflammatory drug, ibuprofen adsorption using rice straw based biochar." *International Journal of Pharmacology, Science Alert*, 12(7), 729–736.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., and Yoon, Y. (2007). "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals." *Desalination*, 202(1–3), 156–181.
- Sass, J. B., and Colangelo, A. (2006). "European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use." *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 12(3), 260–267.
- Staehelin, J., and Hoigne, J. (1985). "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions." *Environmental Science & Technology*, 19(12), 1206–1213.
- Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., and Surampalli, R. Y. (2018). "Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management Emerging contaminants: Here today , there tomorrow!" *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Elsevier, 10(May), 122–126.]

- Vincent, S., Aboulfadl, K., Daneshvar, A., Sauve, S., and Brose, R. (2009). "Ozone oxidation of pharmaceuticals , endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment." 43, 4707–4717.
- Terán, M. (2016). "Estudio de la aplicacion de procesos de oxidacion avanzada a aguas contaminadas." *Repositorio Unitécnica de Cataluña*, 100.
- Valdés, H., and Zaror, C. A. (2006). "Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach." *Chemosphere*, 65(7), 1131–1136.
- Valdés, H., Sánchez-Polo, M., and Zaror, C. A. (2011). "Impacto del tratamiento con ozono sobre las propiedades superficiales del carbón activado." *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 19(2), 174–185.
- VILCHES, J. (2018). "ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA OZONIZACIÓN DE ATRAZINA EN AGUA."
- Von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation." *Water Research*, 37(7), 1443–1467.
- Von Gunten, U. (2018). "Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track?"
- Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C., and Wu, H. (2017). "Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application." *Reviews in Chemical Engineering*, 33(1), 49–89.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., and Wert, E. (2005). "Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes." *Environmental Science and Technology*, 39(17), 6649–6663.



# 7. Anexos

## A.1 Anexos Marco Teórico

### Anexo 1.1

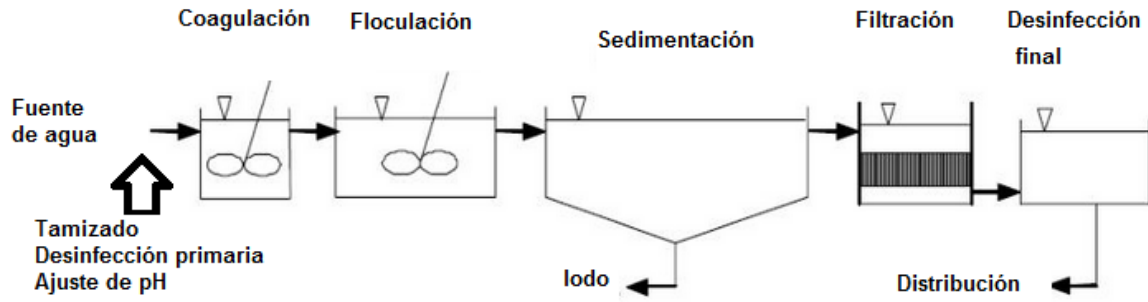


Figura A.1.1: Tratamiento convencional de agua potable.

Fuente: Elaboración propia.

## Anexo 1.2

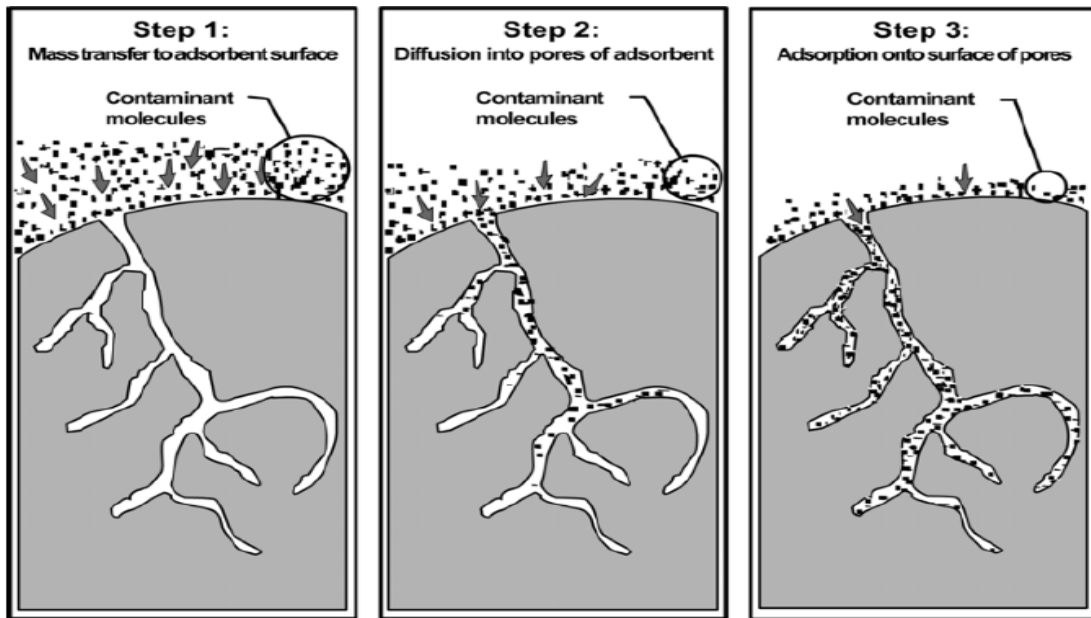


Figura 1.2: Las tres etapas principales del proceso de absorción.  
(Connors *et al.*, 2013).

### Anexo 1.3

Tabla A.1.3.1: Remoción de contaminantes modelo a través de adsorción con carbón activado.

	Tipo de carbón activado	Características del adsorbente y del experimento.	Resultados	Referencia
<b>ATZ</b>	A base de turba. Norit ROW.	$S_{BET}$ : 925 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Tamaño poro: 19 Å $pH_{PZC}$ : 9.82 Grupos ácidos: 1125 µequiv. g <sup>-1</sup> Grupos básicos: 2125 µequiv. g <sup>-1</sup> En agua ultrapura a pH 3. Dosis Carbón activado: 0,5 g L <sup>-1</sup> Concentración inicial ATZ: 10 mg L <sup>-1</sup>	20% de remoción en 30 min.	Guzman-Pérez <i>et al.</i> , 2011
	CC-602 GAC a base de cáscara de coco	$S_{BET}$ : 1160 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> $V_{me(DFT)}$ : 2,94 x10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> $V_{mi}$ : 4,37 x10 <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> $pH_{pzc}$ : 9,7 Dosis de carbón activado: 1 mg/L Tiempo de contacto: 3 semanas	53% de remoción en agua del lago Mead, EEUU.	Rossner <i>et al.</i> , 2009
	Coal based WPM PAC	Dosis de carbón activado: 20 mg/L Concentración inicial ATZ: 100 ng L <sup>-1</sup> Agua de río Suwannee, EEUU.	99% remoción en 240 min	Westerhoff <i>et al.</i> , 2005
	AC-800	Dosis de carbón activado: 5 mg/L Concentración inicial ATZ: 100 ng L <sup>-1</sup> Agua natural de río	69% remoción en 240 min	Westerhoff <i>et al.</i> , 2005

	Tipo de carbón activado	Características del adsorbente y del experimento.	Resultados	Referencia
IBU	CC-602 GAC a base de cáscara de coco	$S_{BET}$ : 1160 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> $V_{me (DFT)}$ : 2,94 x10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> $V_{mi}$ : 4,37 x10 <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> pH <sub>pzc</sub> : 9,7 Dosis de carbón activado: 1 mg/L En agua del lago Mead, EEUU. Tiempo de contacto: 3 semanas	20% remoción	Rossner <i>et al.</i> , 2009
	AC800	Dosis: 5 mg L <sup>-1</sup>	21% de remoción en 240 min	Westerhoff <i>et al.</i> , 2005
	WPM PAC	Dosis de carbón activado: 20 mg/L Concentración inicial IBU: 100 ng L <sup>-1</sup> Agua Agua de río Suwannee, EEUU.	80% remoción en 4 horas	Westerhoff <i>et al.</i> , 2005
	En base a paja de arroz. Biochar 400	$S_{BET}$ : 71.35 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> $S_{mic}$ : 51.5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> $V_{p(0.95)}$ : 0.054 cc gG1 $V_{mic}$ : 0,03 (55) ccg, % pH: 9,2 Grupos básicos: 6,22 meqg <sup>-1</sup> Grupos ácidos: 5.6 meqg <sup>-1</sup> Con una dosis de 25 mg en 50 mL de IBU a cierta concentración (10-100 mg L <sup>-1</sup> )	15.6 mg de IBU por gramo de carbón.	Salem <i>et al.</i> , 2016

Tabla A.1.3.2: Remoción de contaminantes modelo a través de ozonización.

Compuesto	Características del experimento	Resultados	Referencia
<b>ATZ</b>	Concentración inicial ATZ: 10 mg L <sup>-1</sup> Concentración inicial O <sub>3</sub> : 5 mg L <sup>-1</sup> Agua Ultrapura	55% remoción en 30 min.	Guzman- Pérez <i>et al.</i> , 2011
	Concentración inicial ATZ: 2.8 mg L <sup>-1</sup> En agua ultrapura a pH inicial 7,5	98% de remoción en 30 min.	Rozas <i>et al.</i> , 2017
<b>IBU</b>	Concentración inicial IBU: 1 mg L <sup>-1</sup> Concentración inicial O <sub>3</sub> : 12± 2 gN/m <sup>3</sup> pH 9 Temperatura 25± 2°C	99% remoción en 20 min.	Quero-Pastor <i>et al.</i> , 2014

Tabla A.1.3.3: Remoción de contaminantes a través de ozonización catalítica con carbón activado.

	<b>Características del experimento</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referencia</b>
<b>ATZ</b>	En agua ultrapura a pH 3 y 23,5 °C Carbón activado: Norit ROW Concentración inicial ATZ: 10 mg L <sup>-1</sup> Concentración inicial O <sub>3</sub> : 5 mg L <sup>-1</sup> Dosis Carbón activado: 0,5 g L <sup>-1</sup> Características del carbón activado: -S <sub>BET</sub> : 925 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> -Tamaño poro: 19 Å -pH <sub>pzc</sub> : 9.82 -Grupos ácidos: 1125 µequiv. g <sup>-1</sup> -Grupos básicos: 2125 µequiv. g <sup>-1</sup>	80% de remoción en 30 min.	Guzman-Pérez <i>et al.</i> , 2011
	En agua ultrapura a pH inicial 7,5 Carbón activado: AC-1230C Concentración inicial ATZ: 2.8 mg L <sup>-1</sup> Dosis carbón activado: 20 mg L <sup>-1</sup> Características del carbón activado: -S <sub>BET</sub> : 978 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> -V <sub>me</sub> : 0,02 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> -V <sub>mi</sub> : 0,43 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> -pH <sub>pzc</sub> : 9,7 -Sitios ácidos: 0,25 mmol g <sup>-1</sup>	>90% de remoción en 30 min.	Rozas <i>et al.</i> , 2017

## Anexo 1.4

Tabla A.1.4: Potencial redox de algunos agentes oxidantes.

<b>Especies</b>	<b>Potencial de oxidación E° (V,25°C)</b>
Flúor (F)	3.03
Radical hidroxilo (OH·)	2.80
Oxígeno atómico (O <sub>2</sub> )	2.42
<b>Ozono (O<sub>3</sub>)</b>	<b>2.07</b>
Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.78
Radical perhidroxilo (HO <sub>2</sub> )	1.70
Permanganato (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1.68
Dióxido de cloro (HClO)	1.57
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1.36
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1.09
Yodo (I <sub>2</sub> )	0.59

Fuente: Terán, 2016

## Anexo 1.5

Tabla 1.8: Cambio en las propiedades texturales del carbón activado Filtrasorb-400 en distintos tiempos de ozonización.

<b>Tiempo de ozonización (min)</b>	<b>0 (inicial)</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>120</b>
<b>Área BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	1.000	1.023	943	940	815	632
<b>Microporos (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0,46	0,47	0,44	0,44	0,38	0,3
<b>Mesoporos (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0,07	0,08	0,06	0,07	0,06	0,06
<b>Adsorción Azul de metileno (mg g<sup>-1</sup>)</b>	98,8	92,4	91,3	89,8	82,6	77,3

Fuente: Valdés *et al.*, 2011.



## Anexo 1.6

Tabla A.9: Comparación EEO de distintos tratamientos.

<b>Tecnología</b>	<b>Fotocatálisis (1)</b>	<b>Ozonización (1)</b>	<b>Ozonización Catalítica (1)</b>	<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2), (3) y (4)</b>
<b>Eeo [kWh m<sup>-3</sup> order<sup>-1</sup>]</b>	38.9-47.1	26.2	7.3-22.0	0,6-7,1

Fuente: (1) Degradación 5 mg L<sup>-1</sup> de fenol. Mecha *et al.*, 2017; (2) Degradación 20 mg L<sup>-1</sup> de cafeína. Litter *et al.*, 2018; (3) Degradación de atrazina y (4) ibuprofeno. Ijpelaar *et al.*, 2010.

## A.2 Anexos metodología

### A.2.1 Aspectos teóricos de la cromatografía líquida

Hasta mediados del siglo XX las separaciones analíticas se realizaban por métodos clásicos tales como precipitación, destilación y extracción. Actualmente se llevan a cabo por cromatografía y electroforesis, especialmente para el caso de mezclas complejas y multicomponentes. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza por una fase móvil que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico, es esta fase móvil la que pasa por una estacionaria con la que es inmisible, fijándose a una columna o superficie sólida (Douglas *et al.*, 2001).

El método cromatográfico utilizado en este estudio fue el de “*Elución en columna*”, el cual consiste en el transporte de una especie a través de una columna por la adición continua de fase móvil. La clasificación general corresponde a cromatografía de líquidos, donde la fase móvil es líquida y el método específico es el de *Líquido-Líquido o Reparto* con un equilibrio que consiste en la distribución entre líquidos inmiscibles, ya que este método se utiliza para especies poco polares pero no iónicas o para la separación de integrantes de una fase homóloga. Una vez que el detector correspondiente responde a la concentración del soluto, se registra una señal en función del tiempo que da como resultados una serie de picos, cuyo gráfico se denomina *cromatograma*, las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente. Este tiempo que transcurre después de la inyección de la muestra hasta que el pico de concentración del analito alcanza el detector, se denomina *tiempo de retención* (Douglas *et al.*, 2001).

## A.2.2 Procedimiento de preparación de buffer para fase móvil

### Materiales y reactivos:

- Matraces (aforado de 1000 mL, kitasato)
- Materiales complementarios para filtración al vacío (filtro, pinas, etc)
- Vaso precipitado de 1000 mL
- Agitador magnético
- Envase schott 1000 mL
- Sal sodio fosfato monobásico
- Ácido fosfórico concentrado

### Procedimiento:

1. Mesar 1,6088 gramos de sal sodio fosfato monobásico para 1000 mL de solución\*
2. Disolver la sal en vaso precipitado con agua simplicity UV
3. Ajustar el pH de la solución a 2,5 bajo una continua agitación utilizando ácido fosfórico
4. Traspasar solución a un matraz aforado y aforar hasta el límite con agua simplicity UV.
5. Filtrar la solución utilizando un sistema de filtración al vacío con el matraz kitasato a 0,22  $\mu\text{m}$ .
6. Trasvasijar hacia un envase schott de 1000 mL
7. Degasificar la solución por 5 minutos utilizando el ultrasonido.