



Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
Francisco José Maldonado Hódar

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A





CAPÍTULO VII

Participación del Carbón Activado en procesos de eliminación de fármacos presentes en las aguas

**Manuel Sánchez-Polo, José Rivera-Utrilla, Inmaculada
Velo-Gala, Jesús J. López-Peñalver, Raúl Ocampo-Pérez**

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Granada

Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín, Francisco José Maldonado Hódar (Editores).
Sevilla: Univeridad Internacional de Andalucía, 2014. ISBN: 978-84-7993-247-3. Enlace: <http://hdl.handle.net/10334/3621>

1. Contaminación del agua

El agua es el compuesto químico más abundante de la biosfera, además de ser una de las sustancias más importante del medio natural, es imprescindible para el sustento de la vida en nuestro planeta. Existen unos reservorios de agua entre los que circula dicho recurso, estimándose que la cantidad total de agua en nuestro planeta es de unos 1190 mil billones de m³. A pesar de este enorme volumen, apenas el 3% se encuentra como agua dulce y, de esta última, la mayor parte está almacenada en forma de hielo en los casquetes polares y glaciares, mientras que el resto se encuentra como agua subterránea o superficial. En la naturaleza, el agua, generalmente, no se encuentra pura, sino que suele estar acompañada de otras sustancias. El agua transporta compuestos químicos disueltos, desde materia inorgánica hasta microorganismos. Su rol único, en términos de transporte, se debe a sus especiales características que le dan unas propiedades adecuadas para poder disolver determinadas sustancias químicas, especialmente aquellas que puedan mantener una fuerte interacción con moléculas polares.

Un contaminante se define como “una sustancia que aparece en el ambiente, al menos en parte, como resultado de las actividades humanas, y que tiene un efecto nocivo sobre el entorno”. El término contaminante es muy amplio y se refiere a una gama de compuestos que incluyen desde los nutrientes, que dan lugar a un enriquecimiento del ecosistema, a compuestos tóxicos que pueden ser carcinogénicos (causantes de cáncer), mutagénicos (causan daño a los genes) o teratogénicos (causan anomalías a embriones en desarrollo). Una de las clasificaciones de contaminantes más ampliamente usada es aquella que los divide en dos grandes grupos, aquellos que afectan al medio físico y los que son directamente tóxicos a los organismos.

La contaminación ambiental del sistema terrestre por contaminantes es un fenómeno ampliamente extendido, puesto que se utiliza un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos en una gran diversidad de aplicaciones. A ellos hay que añadir todos aquellos productos vertidos como subproductos no deseados generados en diversos procesos tecnológicos. A toda alteración de las condiciones físico-químicas del entorno acuático se le denomina “*contaminación acuática*”. Los desechos vertidos a las aguas se pueden clasificar en tres grandes grupos: domésticos, industriales y agrícolas.

Actualmente, existe un creciente interés por la aparición de nuevos compuestos químicos potencialmente peligrosos para la salud humana y de los ecosistemas (Hughes, Kay et al. 2013). A dichos compuestos se les denomina contaminantes emergentes y, aunque su presencia en el medio ambiente no es nueva, sí lo es la preocupación por las consecuencias que pueda tener su presencia en el medio ambiente. Los daños que pueden causar resultan difíciles de precisar por motivos tales como las pequeñas concentraciones en las que están presentes, la simultaneidad con otros compuestos en el medio, el desconocimiento de sus productos de degradación y su potencial efecto acumulativo, entre otros. Estos contaminantes, en su mayoría compuestos orgánicos, se liberan de forma continua en el medio ambiente como consecuencia de su uso en la industria, la atención médica, la agricultura, los bienes de consumo y la actividad en el hogar. En el conjunto de contaminantes emergentes están incluidos gran variedad de compuestos de uso habitual como son aditivos para combustibles, productos de cuidado personal, pesticidas, tensoactivos, productos farmacéuticos, etc. (Gros, Petrovic et al. 2008, Pal, Gin et al. 2010).

La consideración de algunos de ellos como contaminantes emergentes es relativamente reciente, especialmente los denominados como Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) (Mompelat, Le Bot et al. 2009, Pal, Gin et al. 2010, Ortiz de García, Pinto Pinto et al. 2013).

Los PPCPs engloban, en general, a un gran número de compuestos químicos orgánicos, ampliamente consumidos por la sociedad moderna, y en el que se incluyen cosméticos (cremas, perfumes, maquillajes), productos de uso doméstico (desengrasantes, limpia cristales, detergentes) y, principalmente, productos farmacéuticos de muy diversa índole que son utilizados en el tratamiento y la prevención de las enfermedades en seres humanos y en animales.

La escalada en el número y cantidad de medicamentos consumidos, así como la necesidad de obtener nuevas moléculas biológicamente activas, han traído consigo la fabricación de decenas de miles de nuevas y complejas sustancias químicas que son introducidas en el medio ambiente en grandes cantidades, y de las que se desconoce, incluso, su comportamiento químico y mucho más su impacto ambiental. Entre los fármacos que han sido detectados en los sistemas acuáticos, por su potencial peligrosidad, destacan los anticonceptivos, analgésicos,

antiinflamatorios, esteroides, antibióticos, antiepilépticos, beta-bloqueantes y medios de contraste utilizados en las exploraciones con fines diagnósticos (Hernando, Mezcua et al. 2006).

2. Detección de fármacos en las aguas

La contaminación producida por productos farmacéuticos en aguas superficiales y subterráneas ha sido reconocida por muchos países como un problema medioambiental, que ha conducido a un área de estudio denominado PIE (Pharmaceuticals in the Environment). La industria farmacéutica les denomina APIs (Active Pharmaceutical Ingredients) para indicar que son activos farmacológicamente, resistentes a la degradación, altamente persistentes en el medio acuático y, potencialmente, pueden producir efectos adversos en los organismos acuáticos, así como un impacto negativo en la salud humana.

Los fármacos son un grupo de sustancias químicas que tienen propiedades terapéuticas. La mayoría de ellos son compuestos orgánicos de masa molecular menor de 500 daltons. Estos compuestos presentan una serie de características que les hace diferentes a los contaminantes químicos industriales convencionales, como son:

- Las sustancias farmacológicamente activas incluyen compuestos formados por moléculas grandes y químicamente complejas, pero muy diferentes en peso molecular, estructura, funcionalidad y forma.
- Son moléculas polares y tienen más de un grupo ionizable. El grado de ionización y sus propiedades dependen del pH del medio. Son moderadamente solubles en agua y, por lo tanto, lipofílicas.
- La persistencia en el medio ambiente puede ser elevada. Así, para fármacos como la eritromicina, ciclofosfamida, naproxeno, sulfametoxazol, se ha demostrado una permanencia de hasta un año y para otros fármacos como el ácido clofíbrico dicha permanencia es más elevada, permaneciendo en el medio inalterado hasta dos años, pudiendo acumularse en niveles biológicamente activos.

El fármaco, una vez administrado, puede ser excretado sin sufrir ninguna transformación, o bien puede ser metabolizado mediante reacciones bioquímicas, cuyo mecanismo consta, principalmente, de dos fases: (I) Fase I, donde sufren reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, alquilación y (II) Fase II, donde se forman conjugados de glucurónidos o sulfatos que son excretados, en forma de derivados más polares e hidrofílicos, lo que facilita su excreción, bien como únicometabolito o como una mezcla de ellos.

Las vías por las que se incorporan estos compuestos al ambiente son, principalmente, dos: (I) La primera de ellas, es la incorporación directa a través de los residuos urbanos; (II) la segunda vía, más complicada y de momento inevitable, es la incorporación al medio, después de su consumo por los animales o por el hombre, a través de las heces o la orina.

En la Figura 1 se muestran las posibles rutas de entrada de los compuestos farmacéuticos, y otros productos de higiene personal, en las aguas. Después de su liberalización en los sistemas de alcantarillado, terminan en las plantas de tratamiento de aguas residuales y, finalmente, en los sistemas acuáticos, en donde se han detectado una amplia variedad de estos compuestos y sus metabolitos, originando una mezcla compleja de compuestos que pueden tener efectos sinérgicos. Así, puede ocurrir que algunos de los metabolitos formados sean más bioactivos que el fármaco precursor.

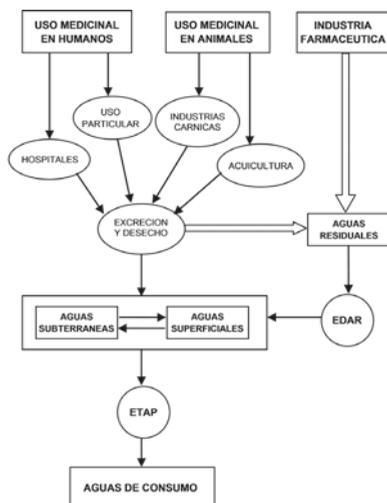


Figura 1. Ruta y origen de los compuestos farmacéuticos en las aguas.

Por otro lado, los fármacos utilizados en medicina veterinaria son excretados al suelo, o directamente a las aguas superficiales, sin pasar por las plantas depuradoras, por lo que su control y seguimiento, una vez liberados, son mucho más difíciles. Por ello, el suelo puede actuar como una fuente de contaminación del medio acuático, ya que la mayoría de estos compuestos y sus metabolitos son solubles en agua, en donde, alrededor de un 90% de la dosis suministrada es excretada por la orina y hasta el 75% por las heces de los animales. Además, en la ganadería intensiva, estos medicamentos son susceptibles de entrar al medioambiente indirectamente a través de la aplicación de estiércol y purinas como fertilizantes y pasar a través de la cadena trófica al hombre. Finalmente, en las piscifactorías, los medicamentos usados pueden ser liberados directamente a las aguas superficiales.

Por desgracia, algunos de estos fármacos no son completamente eliminados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). Estudios recientes han demostrado que los sistemas de tratamiento convencionales, basados, principalmente, en el uso de microorganismos, resultan inadecuados para destruir de forma efectiva este tipo de compuestos orgánicos, debido a su compleja estructura molecular y a las bajas concentraciones en las que se encuentran (Carballa, Omil et al. 2004, Trenholm, Vanderford et al. 2006). Así, en algunos casos, el porcentaje de compuesto que se elimina puede ser inferior al 10%. Los fármacos encontrados con mayor frecuencia en los efluentes de las plantas de tratamiento son: antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, betabloqueantes, antilipemiantes, tranquilizantes y estimulantes. Estos fármacos terminan en las aguas superficiales y aguas subterráneas de muchos países Europeos como Alemania, Holanda, Suiza, Italia, España, así como en Estados Unidos, Canadá y Brasil. Concretamente, en España, en el río Ebro, se ha identificado la presencia de unos 20 medicamentos en los 18 puntos de muestreo estudiados. Las concentraciones de fármacos detectados en este río son similares al nivel medio europeo. En la Tabla 1, se recogen las concentraciones máximas de fármacos detectadas en aguas superficiales por diferentes autores (Khan and Ongerth 2002, Larsen, Lienert et al. 2004, Petrovic, Hernando et al. 2005, Jjemba 2006).

Tabla 1. Concentraciones de fármacos detectadas en aguas superficiales.

Tipo de fármaco	Sustancia detectada	Concentración Máxima (ng/L)
Antibióticos	Cloranfenicol	355
	Clortetraciclina	690
	Ciprofloxacín	30
	Lincomicina	730
	Norfloxacina	120
	Metronidazol	43000
	Oxitetraciclina	340
	Roxitromicina	180
	Sulfadimetoxina	60
	Sulfametacina	220
	Sulfametizol	130
	Sulfametoxazol	1900
	Tetraciclina	110
Trimetoprima	710	
Tilosina	280	
Antiácidos	Cimetidina	580
	Ranitidina	10
Anti-inflamatorios, analgésicos y antipiréticos	Codeína	1000
	Ac. acetilsalicílico	340
	Diclofenaco	1200
	Aminopirina	340
	Indometacina	200
	Ketoprofeno	120
	Naproxeno	390
	Fenazona	950
Ibuprofeno	3400	
Acetaminofeno	10000	
Antidiabéticos	Metformina	150
Antiepilépticos	Carbamazepina	1100
Antidepresivos	Fluoxetina	12
Antisépticos	Triclosan	150
Broncodilatadores	Clenbuterol	50
	Fenoterol	61
	Salbutanol	35
β -bloqueantes	Betaxolol	28
	Bisoprolol	2900
	Carazolol	110
	Metoprolol	2200
	Propranolol	590
Timolol	10	
Anticonceptivos	17a-Etinilestradiol	4.3
Antilipemiantes	Bezafibrato	3100
	Clofibrato	40
	Gemfibrozil	510

3. Sistemas de tratamiento de las aguas

El crecimiento demográfico y el aumento de la actividad industrial han sido los principales responsables de la gran demanda de agua destinada a usos domésticos, públicos o industriales, así como, una vez utilizada, del enorme volumen de efluentes vertidos al medio acuático. Aunque el agua es un recurso renovable muy abundante, las cantidades de agua dulce son finitas. La presión negativa causada sobre el ecosistema es especialmente alta en los países tecnológicamente avanzados; por ello, en las últimas décadas, ha habido una gran sensibilización, por parte de organismos públicos y privados, acerca de la importancia de la calidad de los recursos hídricos en dichos países. En la actualidad, las tecnologías de tratamiento de aguas tienen dos objetivos fundamentales: (I) adecuar el abastecimiento para que su consumo no provoque daño alguno al organismo humano, y (II) disminuir el impacto ambiental de las descargas de residuos líquidos provenientes de la agricultura, la industria y la población, y generar residuos finales que cumplan con los flujos y concentraciones de contaminantes estipulados en la legislación vigente.

Las aguas que llegan a los sistemas de abastecimiento pueden tener distintos orígenes (superficiales, subterráneas o marinas), pero, en general, estas aguas no suelen ser adecuadas para el consumo humano o su empleo en la industria, sino que es necesario un tratamiento de las mismas para que sean aceptables para su finalidad. El agua para el consumo humano puede ser destinada a uso doméstico (biológico o higiene), público (limpieza y riego) o industrial, pero, siempre que el suministro sea conjunto, la calidad exigida al agua quedará determinada por el uso biológico (apenas el 1-2% del total).

A continuación, se revisan, de forma general, los principales procesos de tratamiento de las aguas residuales urbanas. Todos los métodos descritos, salvo el tratamiento secundario, son empleados, de igual forma, para potabilizar las aguas destinadas al consumo humano.

En la Figura 2 se presenta, esquemáticamente, la secuencia de tratamientos de un sistema convencional de depuración de residuos líquidos.

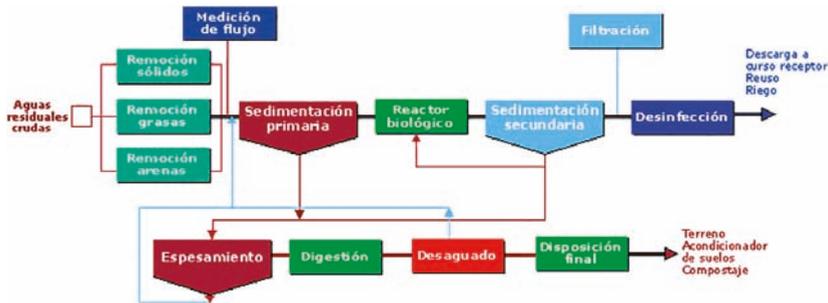


Figura 2. Esquema de los procesos de una planta de tratamiento de aguas residuales.

3.1. Sistemas de tratamiento primario

La materia que se encuentra en suspensión en las aguas residuales puede ser desde partículas densas de varios centímetros hasta suspensiones coloidales muy estables. Las operaciones destinadas a eliminar las diferentes fracciones de esta materia deben ser las primeras en efectuarse; estas operaciones son:

- Desbaste: Consiste en la eliminación de sólidos y material no disuelto de forma mecánica.
- Sedimentación o decantación: Esta operación se basa en la diferencia de densidades de las partículas. Existen sedimentadores de tipo rectangular, circular o lamelar. Las partículas del fondo, denominadas fangos, son arrastradas para una posterior reducción de su volumen.
- Filtración: Es la operación mediante la cual se hace pasar el agua a través de un medio poroso, tradicionalmente un lecho de arena.
- Flotación: Ésta se lleva a cabo mediante burbujas de aire que se asocian a las partículas disueltas.
- Coagulación-floculación: Consiste en la adición de ciertos reactivos químicos (polielectrolitos, sales de hierro o aluminio) con objeto de lograr la desestabilización de la suspensión coloidal y facilitar su sedimentación.

- Estabilización térmica: Este tratamiento primario se realiza con el fin de aumentar la efectividad de los tratamientos posteriores.

3.2. Sistemas de tratamiento secundario

En la segunda etapa, conocida como tratamiento secundario, es donde realmente tiene lugar la depuración del efluente para que cumpla con las normativas vigentes en lo referente a flujos y concentraciones de contaminantes, evitando la aplicación de sistemas de tratamiento posteriores. Hoy en día, los tratamientos secundarios están basados, principalmente, en el uso de microorganismos. Estos organismos usan como fuente de carbono el material orgánico soluble o en estado coloidal presente en el efluente, transformándolo en subproductos volátiles o en biomasa bacteriana, provocando, de este modo, la depuración del efluente. Los sistemas de tratamiento secundario se clasifican en función del tipo de organismos utilizados en la depuración del efluente. Así, los sistemas de tratamiento aeróbicos utilizan organismos que requieren oxígeno para llevar a cabo sus reacciones metabólicas y los sistemas de tratamiento anaeróbicos utilizan organismos que crecen en su ausencia.

Los procesos aeróbicos están diseñados para acelerar los procesos de aireación natural y bioxidación del material orgánico. Entre estos sistemas se encuentran las lagunas de aireación, los lodos activados y los filtros biológicos. En ellos se genera dióxido de carbono como subproducto de la degradación de la materia orgánica.

Aún cuando los procesos aeróbicos han monopolizado el tratamiento secundario de las descargas industriales, en la actualidad, existe un enorme impulso para aprovechar los avances experimentados en el procesamiento anaeróbico. La gran ventaja del uso del tratamiento anaeróbico, con respecto al tratamiento aeróbico, es la generación de metano como subproducto de la degradación de la materia orgánica; éste es un gas que puede ser aprovechado para la producción de energía.

3.3. Sistemas de tratamiento terciario

Los sistemas de tratamiento convencionales resultan inadecuados para eliminar por completo una gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas, ya que, en su mayoría, no son compuestos metabolizables por los microorganismos como fuente

de carbono, pudiendo incluso inhibir la actividad de éstos o producir su bioacumulación en la cadena trófica. Por lo tanto, actualmente, son requeridos tratamientos más efectivos para reducir el impacto ambiental potencial de los efluentes y cumplir con legislaciones cada vez más estrictas. Por esta razón, para llevar a cabo una depuración eficaz del agua es necesario someterla a tratamientos terciarios, entre los que caben mencionar:

- *Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno:* El amonio puede ser transformado en nitrato utilizando bacterias nitrificantes en medio aeróbico; el nitrato puede ser eliminado en una etapa posterior, bajo condiciones anaeróbicas, donde bacterias desnitrificantes lo transforman en nitrógeno molecular.
- *Oxidación avanzada* para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, fundamentalmente, aquellos que son biorefractarios. Se basa en el uso de agentes altamente oxidantes, como ozono o peróxido de hidrógeno. Se ha observado un aumento en su efectividad al utilizar estos agentes oxidantes en presencia de radiación UV.
- *Intercambio iónico* para la eliminación de iones. Es muy efectivo para eliminar los cationes o aniones presentes en la fase acuosa, pero traslada el problema a la fase sólida, al concentrar el contaminante en el medio adsorbente.
- *Adsorción sobre carbón activado* para la eliminación tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos. Presenta el mismo inconveniente que los sistemas basados en intercambio iónico.
- *Precipitación química para eliminación de fósforo:* Se utilizan diferentes agentes químicos como $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ o $FeCl_3$ para precipitar el fósforo.
- *Destilación para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.* Su uso, solamente, tiene sentido en aquellos casos donde el contaminante se encuentra en alta concentración y su recuperación tiene interés económico.
- *Extracción líquido-líquido.* Cabe la misma consideración que en el caso anterior. Se basa en la distinta solubilidad del contaminante en diferentes disolventes. Al igual que en el caso anterior, esta operación se lleva a cabo cuando se desea recuperar el contaminante.

Muchos de estos sistemas están, aún, en fase de estudio y no han sido aplicados en el ámbito industrial debido al desconocimiento de:

mecanismo implicado, influencia de las variables operacionales en su rendimiento, cinética de reacción y problemas con el diseño del reactor. El presente Capítulo se centra en el papel que desempeña el carbón activado en diferentes procesos aplicados para la eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas como son: adsorción y procesos de oxidación avanzada (ozonización, fotooxidación e irradiación gamma).

3.3.1. Adsorción sobre carbón activado

En los tratamientos de aguas, el proceso de adsorción consiste en la concentración de sustancias solubles en la superficie de un sólido; se considera un tratamiento terciario, y, por ello, se aplica al final de los tratamientos más usuales. Dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del sólido, un parámetro determinante del proceso será el área superficial del sólido. Sin embargo, existen otros factores que, según el sistema, también pueden afectar a su eliminación y contribuir a aumentar su efectividad en la extracción de un determinado contaminante, éstos son:

- Solubilidad del adsorbato,
- Hidrofobicidad,
- Estructura y volumen molecular,
- Peso molecular,
- Problemas de difusión,
- Polaridad,
- Concentración (grado de saturación),
- Naturaleza química del adsorbente,
- Química de la disolución (pH, presencia de electrolitos u otras especies).

Las aplicaciones de la adsorción de compuestos químicos sobre un sólido son muchas, desde la eliminación de un amplio abanico de sustancias orgánicas (colorantes, fenoles, mercaptanos, etc.) hasta sustancias inorgánicas como es el caso de las especies metálicas. En la actualidad, el sólido universalmente utilizado como adsorbente en el tratamiento de aguas es el carbón activado, el cual ha ido sustituyendo al uso del filtro de arena, debido a su mayor capacidad para la extracción de compuestos orgánicos e inorgánicos que no han sido completamente separados en etapas anteriores. Sin embargo, recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que actúan como adsorbentes específicos en determinados procesos.

Los carbones activados son materiales que poseen un alto poder de adsorción, como resultado, entre otras características, de una importante y variada red de poros. Un carbón activado se puede definir como un material que se ha fabricado a partir de una materia prima de elevado contenido en carbono y que desarrolla su porosidad mediante un proceso de activación específica. La materia prima para la preparación de estos materiales es muy variada, abarcando desde turba, lignito, hulla, breas, huesos de aceituna, hasta cáscaras de fruta y cualquier tipo de residuo lignocelulósico; actualmente, también se están obteniendo carbones activados a partir de diversos polímeros sintetizados artificialmente.

Una de las características más importantes de los carbones activados es su estructura porosa, la cual se debe a la presencia de pequeñas láminas de grafito, con numerosos defectos estructurales, apiladas de forma muy desordenada. Los huecos que quedan entre el entrecruzamiento de dichas láminas constituyen la porosidad del carbón, siendo ésta la responsable de su superficie y de su aplicación como adsorbente universal (Figura 3).

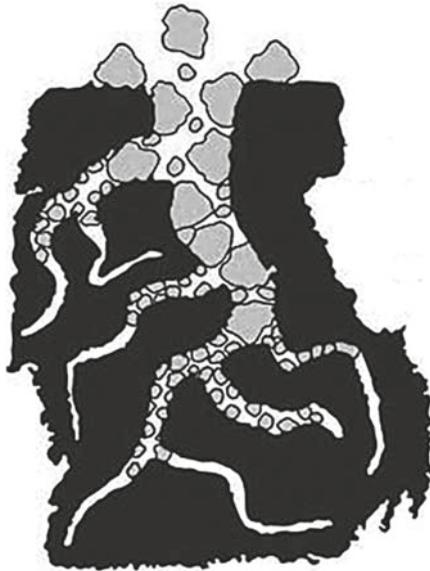


Figura 3. Representación de la estructura porosa del carbón activado.

Atendiendo a su diámetro, los poros de un sólido pueden clasificarse, de acuerdo con la IUPAC, en tres grupos:

- Microporos: Poros de diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos: Poros con un diámetro comprendido entre 2-50 nm.
- Macroporos: Poros con un diámetro superior a los 50 nm.

Los microporos son los responsables de los elevados valores de área superficial que presentan los carbones activados, que, en general, oscilan entre 500 y 1500 m²/g, y de su elevada capacidad de adsorción para moléculas de pequeñas dimensiones, especialmente gases. Los mesoporos son importantes para la adsorción de moléculas de gran tamaño y, junto con los macroporos, actúan como canales de transporte y acceso hasta los microporos.

Con frecuencia, las propiedades de los materiales de carbón no sólo están determinadas por su textura porosa, sino que las características químico-superficiales también juegan un papel fundamental. La composición elemental media de un carbón activado es aproximadamente de un 90% C, 6% O, 0.5% H, 0.5% S y el resto cenizas, pudiendo diferir el contenido de algunos elementos dependiendo siempre de la naturaleza del material de partida y de las condiciones del proceso de activación.

Los carbones activados presentan un carácter anfótero, es decir, se comportan como bases o como ácidos en función del pH del medio (Figura 4). La carga superficial de los mismos va a depender del pH de la disolución. Así, el pH para el que la densidad superficial de carga positiva es igual a la densidad superficial de carga negativa recibe el nombre de pH del punto cero de carga (pH_{PZC}). En aquellos casos en los que el pH de la disolución sea superior al pH_{PZC} , el carbón presentará carga negativa superficial, mientras que para valores de pH inferiores al pH_{PZC} , el carbón presentará carga superficial positiva. Atendiendo a la densidad de carga del carbón, éstos pueden ser clasificados en carbones básicos, también denominados H ($\text{pH}_{\text{pzc}} > 7$) o carbones ácidos, denominados L ($\text{pH}_{\text{pzc}} < 7$).

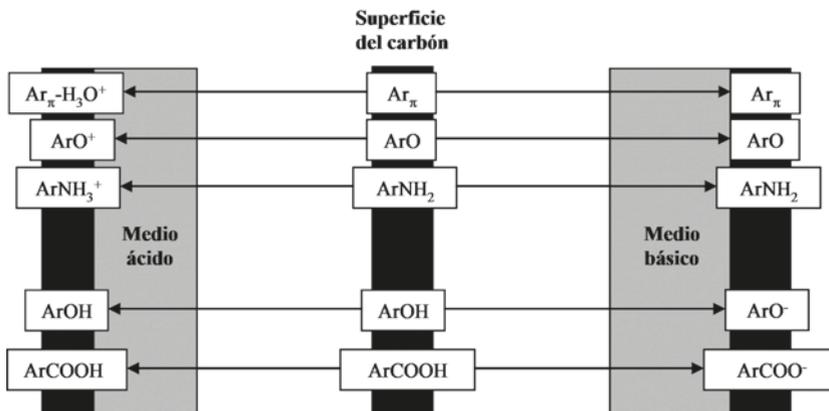


Figura 4. Ionización de los grupos superficiales del carbón activado en función del pH del medio.

Los carbones ácidos se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de grupos oxigenados superficiales y, aunque no se ha precisado con exactitud la naturaleza de todas las estructuras de estos grupos químicos superficiales, las principales especies presentes son ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas, quinonas, anhídridos carboxílicos y peróxidos cíclicos. Entre todos ellos, los responsables del carácter ácido del carbón activado son, principalmente, los grupos carboxílicos ($pK_a \approx 3-6$), lactónicos ($pK_a \approx 7-9$) y fenólicos ($pK_a \approx 8-11$), debido a la ionización de los mismos en medio acuoso, lo que va a dar lugar a una densidad de carga negativa en la superficie del carbón activado.

Al contrario que el carácter ácido del carbón activado, las causas de la basicidad del mismo no están definitivamente aclaradas. Algunas hipótesis han propuesto estructuras del tipo cromeno o γ -pirona como las responsables de la basicidad de los carbones; otros investigadores han justificado las propiedades básicas del carbón activado debido a la presencia de electrones π deslocalizados en su superficie. Estos electrones podrían actuar como bases de Lewis en disolución acuosa formando complejos donador-aceptor con las moléculas de agua.

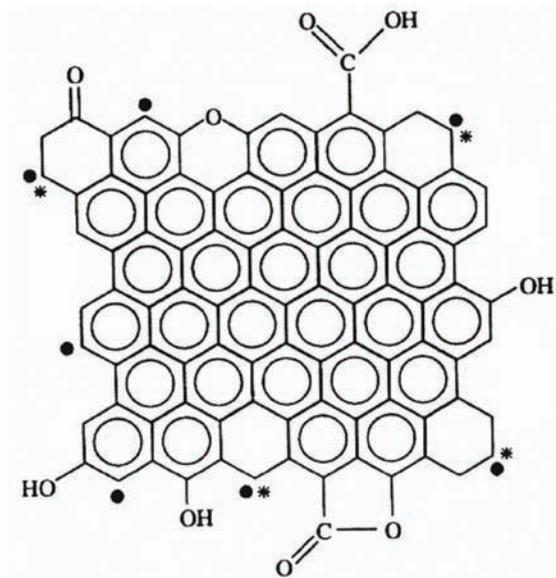


Figura 5. Representación de algunos de los grupos químicos superficiales presentes en un carbón activado. ●) electrón σ desapareado; *) electrón π localizado.

El conocimiento de la naturaleza química superficial del carbón activado es de gran importancia para comprender mejor el comportamiento del mismo como adsorbente, catalizador o soporte de catalizadores.

El uso del carbón activado se presenta como una alternativa muy interesante para la depuración de aguas residuales y aguas destinadas al consumo humano. La adsorción de compuestos aromáticos en disolución acuosa por carbones activados ha sido ampliamente estudiada; sin embargo, para mejorar su eficiencia en el proceso de eliminación de estos contaminantes, es necesario conocer el mecanismo responsable del mismo. Existe una cierta controversia con relación al mecanismo que gobierna este proceso, así, se han propuesto diferentes mecanismos como son:

- La existencia de interacciones dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de los planos gráficos de la superficie del carbón activado.
- Formación de un complejo donador-aceptor que involucra a los complejos superficiales tipo carbonilo, los cuales actúan como

donantes, y el anillo aromático del compuesto orgánico que actúa como aceptor.

- Establecimiento de interacciones electrostáticas/dispersivas y formación de enlaces por puente de hidrógeno.

Al existir cierta incertidumbre acerca de la contribución de las diferentes interacciones implicadas en estos procesos de adsorción, no es posible establecer un mecanismo general, siendo necesario un estudio particular para cada sistema. Mediante una exhaustiva revisión bibliográfica acerca de la adsorción de compuestos aromáticos sobre carbones activados se llega a las siguientes conclusiones (Dubinin and Zhukovskaya 1959, Stoeckli 1995, Moreno-Castilla 2004, Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo et al. 2011, Delgado, Charles et al. 2012):

- Este proceso sigue un modelo complejo con interacciones electrostáticas y dispersivas adsorbente-adsorbato.
- El rendimiento del proceso viene determinado por la solubilidad del adsorbato, hidrofobicidad del adsorbato y del adsorbente y, por último, por la fortaleza de las interacciones π - π .
- La fortaleza de estas interacciones π - π se pueden modificar por los sustituyentes de los anillos aromáticos del adsorbato o del carbón activado.
- El pH del medio juega un papel muy importante en el proceso de adsorción.

El carbón activado, tanto granular (GAC) como en polvo (PAC), se ha empleado comúnmente en la adsorción de microcontaminantes orgánicos en disolución. Es interesante destacar que recientemente se ha comenzado a estudiar las posibilidades que presenta el carbón activado para adsorber contaminantes procedentes de fármacos (Tabla 3). La principal ventaja del uso del carbón activado en la eliminación de fármacos es que no presenta el problema de la generación de productos que puedan resultar tóxicos o farmacológicamente activos. Así, en un estudio realizado sobre la adsorción de siete tetraciclinas en medio acuoso sobre columnas de carbón activado se detectaron eficiencias muy altas, del orden del 90%, en su eliminación. El rendimiento depende del tipo de tetraciclina y de las características del agua tratada, sobre todo de la cantidad de materia orgánica natural presente en el agua.

Snyder y col. (2007) (Snyder, Adham et al. 2007) evaluaron los mecanismos implicados en la adsorción de varios fármacos y hormonas sobre GAC y PAC y obtuvieron porcentajes de eliminación en torno al 90% para la mayoría de los fármacos estudiados. Los mejores rendimientos se obtuvieron para el acetaminofeno (73-84%), carbamazepina (74-86%), triclosan (90-96%), fluoxetina (91%), entre otros; en cambio, no se alcanzaron porcentajes por encima del 50% para otros fármacos como el naproxeno, diclofenaco, gemfibrozil, sulfametoxazol e ibuprofeno. Asimismo, observaron que la eficacia del carbón activado se veía muy reducida en presencia de materia orgánica natural, la cual compite por los sitios activos del carbón bloqueando su porosidad. Los datos encontrados en bibliografía permiten afirmar que, en general, los carbones activados presentan una elevada capacidad para adsorber fármacos (Adams, Wang et al. 2002, Snyder, Adham et al. 2007, Choi, Kim et al. 2008, Simazaki, Fujiwara et al. 2008, Yu, Peldszus et al. 2008).

Rivera-Utrilla y col. (2009) (Rivera-Utrilla, Prados-Joya et al. 2009) llevaron a cabo un extenso estudio sobre la adsorción de antibióticos (nitroimidazoles) sobre diferentes tipos de carbones activados, detectando un aumento en la velocidad de adsorción con una disminución en el porcentaje de oxígeno y un incremento en la hidrofobicidad del carbón. La adsorción de nitroimidazoles está gobernada por las propiedades químicas del carbón. Todos los carbones estudiados mostraron una elevada capacidad para adsorber nitroimidazoles ($X_m = 1.04-2.04 \text{ mmol g}^{-1}$).

Una de los aspectos más importantes de los procesos de adsorción desde el punto de vista del diseño de las plantas de tratamiento de aguas es la cinética de adsorción. Sin embargo, en general, muy pocos estudios acerca de la adsorción de compuestos farmacéuticos se han enfocado en la velocidad global de adsorción y en el mecanismo de transporte de masa que controla este proceso. Ocampo-Pérez y col. (2012) (Ocampo-Pérez, Rivera-Utrilla et al. 2012) han estudiado la velocidad global de adsorción de la tetraciclina en carbones activados procedentes de lodos de depuradora. Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción fueron interpretados con modelos cinéticos (primer orden, segundo orden, Langmuir y difusión intraparticular) y modelos difusionales (modelo de difusión sobre el volumen de poros y modelo de difusión superficial). Se ha observado que la velocidad de adsorción de tetraciclina está controlada por la difusión intraparticular y que la difusión en el volumen de poros representa más del 80% de la

difusión intraparticular. Esto indica que la difusión superficial no juega un papel importante en la difusión de la tetraciclina en los diferentes adsorbentes usados.

En el caso de los tratamientos parciales o acoplados, por ejemplo oxidación-adsorción, la adsorción sobre carbón activado desempeña una función importante, ya que, después de un tratamiento de oxidación específico para la eliminación de fármacos persistentes, los productos intermedios pueden ser adsorbidos sobre carbón activado, disminuyendo la toxicidad y la actividad farmacológica de los mismos.

Los tratamientos preliminares para la eliminación o transformación de fármacos se basan, principalmente, en procesos de adsorción y oxidación. Los microcontaminantes persistentes a los procesos convencionales ya comentados pueden ser eliminados mediante filtración con membranas (nanofiltración y osmosis inversa) o adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, la capacidad de retención de ambos métodos puede verse reducida por el bloqueo de la materia orgánica natural presente en las aguas.

Tabla 3. Publicaciones más relevantes sobre la adsorción de fármacos sobre carbones activados.

Autores	Adsorbente	Fármaco		Condiciones Experimentales	Observaciones	Eliminación
			Tetraciclinas, antibióticos			
(Choi, Kim et al. 2008)	GAC: - F400 (Calgon carbon) - Samchully (cáscara de coco)	oxitetraciclina-HCl		Columna de GAC 5x200 cm Flujo: 200 mL/min [C] ₀ = 10 µg/L	Agua sintética y natural (pH 8.1; DOC: 3.12 mg/L; alcalinidad: 65 mg/L) Comparación de la eficiencia entre coagulación y adsorción: Mejor resultado en la adsorción. Mejor resultado con carbón F400	90%
		Minociclina-HCl				70%
(Snyder, Adham et al. 2007)	PAC: - AC800 (Acticarb) - WPM (Calgon carbon)	Doxiciclina		Escala piloto y laboratorio Dosis PAC: 1, 5 y 50 mg/L contacto: 4h [C] ₀ = 100 ng/L; V = 1.5 L	4 aguas naturales caracterizadas; disminuye la eficacia en presencia de materia orgánica natural	80%
		Meclociclina sulfosalicilato				65%
		Clortetraciclina				85%
		Democlociclina-HCl				90%
		Tetraciclina				95%
		Ibuprofeno, anti-inflamatorio				16-30%
		Iopromida, contraste RX				30-50%
		Sulfametoxazol, antibiótico				36-56%
		Gemfibrozil, regulador lipídico				37-55%
		Diclofenaco, anti-inflamatorio				38-46%
(Adams, Wang et al. 2002)	GAC: - Hydrodarco (Norit) - Superdarco (Norit)	Naproxeno, anti-inflamatorio		Columna de carbón Dosis PAC: 1, 5 y 50 mg/L contacto en columna: 7.6 min [C] ₀ = 100-200 ng/L	- Agua pura: 57-97% (10 mg/L PAC) 81-98% (20 mg/L PAC) - Agua natural: 49-73% (10 mg/L PAC) 65-100% (20 mg/L PAC)	52-58% PAC WPM
		Diazepam, ansiolítico				65-85%
		Acetaminofeno, antipirético				73-84%
		Carbamazepina, antiepiléptico				74-86%
		Trimetoprim, antibiótico				76-96%
		Triclosan, antibacteriano				90-96%
		Floxitina, antidepresivo				91-92%
		Carbadox, antibiótico				
		Sulfacoropiridina, antibiótico				
		Sulfadimetoxina, antibiótico				
PAC: Calgon WPH	Sulfamerazina, antibiótico		Dosis PAC: 0, 5, 10, 20 y 50 mg/L contacto: 4h [C] ₀ = 50 µg/L	Agua pura y natural (DOC= 10.7 mg/L; pH= 7.7) Simulación del proceso en una planta depuradora		
	Sulfametazina, antibiótico					
	Sulfatiazol, antibiótico					
	Trimetoprim, antibiótico					

Autores	Adsorbente	Fármaco	Condiciones Experimentales	Observaciones	Eliminación
(Yu, Peldszus et al. 2008)	GAC: F400 (Calgon Filtrasorb) y CTIF (cáscara de coco)	Naproxeno, anti-inflamatorio	volumen: 1L [C] ₀ = 1000 mg/L Dosis GAC: 1-10 mg/L tiempo de equilibrio: 12 días	Agua ultrapura y natural (DOC= 3.3-5.4 mg/L; pH= 7.5-7.9) Isotermas de Freundlich Adsorción competitiva en aguas naturales. Modelización en sistema multicomponente	k ₁ (ng/mg)(L/ng): 69.96 (CTIF) 73.15 (F400) k ₁ (ng/mg)(L/ng): 57.56 (CTIF) 73.79 (F400)
	(Simazaki, Fujiwara et al. 2008)	de cáscara de arroz.	Ácido clofibrico, regulador lipídico	Escala de laboratorio 300 mL de Agua MilliQ; pH= 7.2 Buffer fosfato [C] ₀ = 0.1 mg/L [PAC]=10 mg/L	PAC procedente de cáscara de arroz. Eficiencia en la adsorción de fármacos individualmente. Los fármacos menos hidrofóbicos (ác, clofibrico e ibuprofeno) no se eliminan eficientemente durante la adsorción competitiva de fármacos.
Diclofenaco, anti-inflamatorio					
Ibuprofeno, anti-inflamatorio					
Ketoprofeno, anti-inflamatorio					
Propifenazona, antipirético					
Naproxeno, anti-inflamatorio					
Fenoprofeno, anti-inflamatorio					
Gemfibrozil, regulador lipídico					
Indometazina, anti-inflamatorio					

3.3.2. Participación del carbón activado en procesos de oxidación avanzada

Como se ha comentado en apartados anteriores, las aguas contaminadas, generalmente, pueden ser tratadas de forma eficaz mediante plantas de tratamiento biológico, empleo de adsorbentes o tratamientos químicos convencionales (cloración, ozonización u oxidación con permanganato); sin embargo, en ocasiones, estos procedimientos no son capaces de degradar los contaminantes presentes hasta los niveles requeridos por la ley o el posterior uso del efluente. En los últimos años, se vienen estudiando nuevas tecnologías, conocidas como procesos avanzados de oxidación PAOs, que han demostrado ser muy eficientes en la eliminación de un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos. La base de todos estos procesos es la generación de radicales libres ($\text{HO}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$ y $\text{HO}_2\cdot^-$), destacando de entre todos ellos el radical hidroxilo $\text{HO}\cdot$. Estos radicales libres son especies altamente reactivas, capaces de atacar con éxito a la mayor parte de las moléculas orgánicas e inorgánicas, con constantes de velocidad de reacción muy elevadas que oscilan entre 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Así pues, los PAOs se definen como: “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los contaminantes del medio”. El elevado número de sistemas que pueden generar estos radicales (Tabla 4) hace que estos procesos avanzados de oxidación sean muy versátiles.

Tabla 4. Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para el tratamiento de aguas.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none">• Oxidación en agua sub/supercrítica	<ul style="list-style-type: none">• UV de vacío (UVV)
<ul style="list-style-type: none">• Reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	<ul style="list-style-type: none">• UV/H_2O_2
<ul style="list-style-type: none">• Oxidación electroquímica	<ul style="list-style-type: none">• Foto-Fenton (UV/$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
<ul style="list-style-type: none">• Radiólisis	<ul style="list-style-type: none">• UV/O_3
<ul style="list-style-type: none">• Plasma no térmico	<ul style="list-style-type: none">• Fotocatálisis heterogénea
<ul style="list-style-type: none">• Ultrasonidos	
<ul style="list-style-type: none">• Ozonización:<ul style="list-style-type: none">- en medio alcalino (O_3/HO^-)- en presencia de peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)- catalítica	

3.3.2.1. Procesos avanzados de oxidación basados en el uso simultáneo de ozono y carbón activado

El ozono es el alótropo triatómico del oxígeno; es un gas inestable de color azulado, cuyo característico olor picante permitió su descubrimiento. Se trata de un compuesto de gran poder oxidante ($E^\circ = +2.08 \text{ V}$), bastante inestable y muy tóxico. Ese gran poder oxidante es la razón por la que es cada vez más utilizado como desinfectante en las plantas de tratamiento de agua.

El ozono comenzó a ser utilizado como agente bactericida, en la depuración de aguas destinadas a consumo humano, a principios del siglo XX en Niza (Francia). Hoy en día, debido a la gran cantidad de recursos invertidos en el estudio del ozono como agente depurador, son ampliamente conocidas otras ventajas del uso del mismo en las plantas de tratamiento, como son: (I) la eliminación de los compuestos que provocan el deterioro de las propiedades organolépticas del agua; (II) la oxidación de contaminantes inorgánicos; (III) la eliminación de algas, bacterias y virus; (IV) la degradación de microcontaminantes orgánicos; (V) no genera compuestos organoclorados; y (VI) provoca un aumento del rendimiento de los procesos de adsorción y coagulación.

La molécula de ozono es algo más soluble en agua que el oxígeno, pero se descompone con relativa facilidad. Su vida media, a $\text{pH}=7$ y a 20°C , es del orden de 20-30 minutos, dato que habrá que tener en cuenta para su uso como agente desinfectante. Esta inestabilidad se incrementa considerablemente en medio básico, ya que, en estas condiciones experimentales, se favorece la generación de especies radicalarias muy oxidantes.

La descomposición del ozono en medio acuoso produce oxígeno y una gran variedad de especies iónicas y radicalarias (Figura 6) que, a su vez, pueden oxidar a los compuestos químicos en disolución; una de las especies radicalarias que se genera es el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), una especie de gran poder oxidante, incluso mayor que el ozono ($E^\circ = +2.85 \text{ V}$) y con una gran capacidad de reacción, ya que la velocidad de los procesos radicalarios es muy rápida aunque son poco selectivos. Por lo tanto, las dos vías de reacción del ozono con los contaminantes son: (I) mediante reacción directa del sustrato con el ozono molecular, la cual es selectiva pero lenta o nula con algunas especies, y (II) mediante descomposición y generación de radicales hidroxilo $\text{HO}\cdot$, que atacan al sustrato de forma rápida pero no selectiva.

Las investigaciones sobre nuevas alternativas a los procesos avanzados de oxidación tradicionales se han incrementado significativamente en las últimas décadas con la ozonización catalizada. Estos nuevos tratamientos se basan en la adición de determinados reactivos al sistema, generalmente metales, que aumentan la efectividad del ozono como agente oxidante. Estas sustancias, denominadas catalizadores, participan en el mecanismo de reacción pero no son consumidas en el proceso. Según el estado físico en el que se encuentre la especie que actúa como catalizador, se pueden distinguir dos tipos: catálisis homogénea (catalizador disuelto en fase acuosa) y catálisis heterogénea (catalizador sólido o soportado).

En general, la actividad catalítica de los catalizadores se basa, principalmente, en la generación de especies radicalarias como el radical hidroxilo. Por ello, la eficiencia de la catálisis en la descomposición del ozono vendrá influenciada, en gran medida, tanto por las características de la disolución (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.) como por las propiedades químicas y texturales del catalizador. De entre la gran cantidad de materiales que se han empleado como catalizadores heterogéneos, en este capítulo nos vamos a centrar exclusivamente en el carbón activado.

La textura porosa y la naturaleza química de los carbones activados los convierten en unos materiales idóneos para ser usados como adsorbentes, como ya se indicó anteriormente, pero, por los mismos motivos, pueden actuar como catalizadores o como soportes de catalizadores. Aunque el número de estudios enfocados al uso del carbón activado como catalizador, o como soporte de catalizadores metálicos, para reacciones en disolución acuosa es mucho menor que los orientados a estudiar su papel como adsorbente, en los últimos diez años son muchos los investigadores que se están interesando por el papel catalítico del carbón.

El uso combinado de ozono y carbón activado, en un mismo proceso, se ha presentado recientemente como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos. Hasta hace poco tiempo, se pensaba que la mayor ventaja de adicionar carbón activado al sistema se debía a la alta capacidad de adsorción del mismo; sin embargo, los estudios realizados por Hoigné y Bader (1976) (Hoigné and Bader 1976) mostraron que tanto el negro de carbón como el carbón activado favorecen la descomposición del ozono en fase acuosa. Estos autores indicaron que ambos tipos de carbón inician la reacción en cadena

tipo radicalaria del ozono, que continúa en la fase acuosa acelerando la transformación del ozono en radicales hidroxilo libres.

Los resultados presentados por Zaror (1997) (Zaror 1997) ya mostraban que la estabilidad del ozono en disolución acuosa se reduce, drásticamente, debido a la presencia de carbón activado, sugiriendo que podía ser debido a una combinación de la descomposición potenciada por la superficie y la participación de los grupos superficiales del carbón activado. Con el fin de determinar las propiedades químicas y texturales del carbón activado que favorecen la descomposición del ozono en radicales hidroxilo, Rivera-Utrilla y col. (2002) (Rivera-Utrilla y Sánchez-Polo 2002) llevaron a cabo experiencias de ozonización del ácido naftalentrissulfónico (NTS) en presencia de diferentes carbones activados comerciales; los resultados obtenidos se exponen en la Figura 8. Se observa que la velocidad de oxidación del NTS se ve incrementada en presencia de todos los carbones activados estudiados.

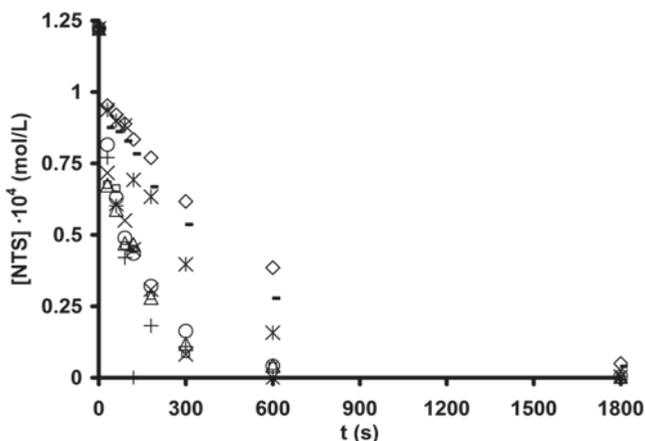
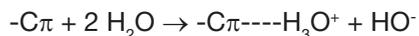


Figura 8. Ozonización del NTS en presencia de diferentes carbones activados. pH = 2; T = 298 K. (◊), sin carbón; (o), Filtrasorb 400; (Δ), Merck; (□), Ceca GAC; (*), Ceca AC40; (x), Norrit; (+), Sorbo; (-) Witco.

Los carbones Sorbo, Norrit Merck y Filtrasorb 400 son los que más favorecen la oxidación del NTS, mientras que el carbón Witco es el que presenta una menor influencia en el proceso de degradación. Los resultados fueron obtenidos a pH 2; a este pH, la reactividad del NTS frente al ozono es muy baja ($k = 6,72 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y su afinidad por los radicales HO^{\bullet} muy elevada ($k = 3,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por lo tanto, la mayor velocidad de oxidación del NTS en presencia de los carbones

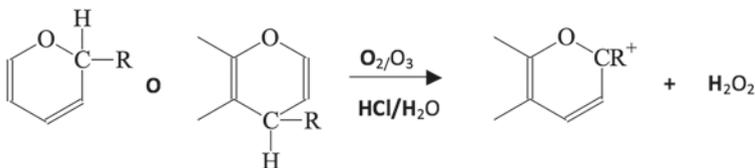
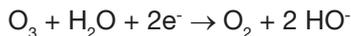
activados podría ser debida a un aumento en la concentración de radicales hidroxilo en disolución. Se debe indicar que la adsorción del NTS sobre los carbones activados durante los 30 min que dura la ozonización es insignificante.

Aunque el carbón activado es un material muy heterogéneo, los resultados obtenidos sugieren que la actividad de estos carbones activados en la ozonización del NTS está directamente relacionada con la basicidad del carbón. La basicidad de los carbones activados puede ser debida a la presencia de grupos oxigenados de carácter básico (pirona y cromeno) y al sistema de electrones π de los planos grafénicos del carbón activado, que pueden actuar como bases de Lewis en disolución acuosa, de acuerdo con la siguiente reacción:



Así, los carbones con mayores características básicas (Sorbo y Norit) presentan los valores mayores de pH_{PZC} y las mayores concentraciones de grupos básicos. La elevada basicidad de estos carbones potencia sus propiedades reductoras y, por lo tanto, favorece el ataque del ozono a los mismos, incrementando, de este modo, la descomposición del ozono en radicales libres.

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, el sistema de electrones π deslocalizados presentes en los planos grafénicos del carbón activado y los grupos básicos oxigenados (cromeno y pirona), podrían actuar como centros catalíticos de reacción, reduciendo el ozono de acuerdo con las reacciones siguientes, y provocando la aparición en el medio de iones hidroxilo o peróxido de hidrógeno.



Tanto el ión hidroxilo como el peróxido de hidrógeno, generados por la interacción entre el ozono y el carbón activado, actuarán como iniciadores del proceso de descomposición del ozono en medio acuoso, de acuerdo con los mecanismos propuestos en los apartados anteriores.

De esta forma, la mayor velocidad de oxidación del NTS en presencia del carbón Sorbo ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,42$) y Norit ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,18$) será debida a su gran basicidad, que hace que estos carbones presenten una gran reactividad frente al ozono. Otras características del carbón que potencian su papel como iniciador/promotor del proceso de ozonización son su macroporosidad y el contenido en materia mineral. Más detalles del sistema O_3 /carbón activado se pueden encontrar en los numerosos artículos que se están publicando recientemente sobre este PAO. Así, actualmente, existen diferentes grupos de investigación estudiando las posibilidades que presenta el sistema ozono/carbón activado en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas; en la Tabla 5 se resumen los resultados de algunos de los trabajos más importantes relacionados con este sistema. Sin embargo, son escasos los estudios relacionados con el uso de este sistema para eliminar fármacos; de hecho los primeros resultados publicados en este campo fueron los correspondientes a los obtenidos por el grupo de investigación de Rivera-Utrilla y col (Sánchez-Polo, Rivera-Utrilla et al. 2008, Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo et al. 2010, Gómez-Pacheco, Sánchez-Polo et al. 2011).

Sánchez-Polo y col. (2008) (Sánchez-Polo, Rivera-Utrilla et al. 2008) estudiaron el uso de este sistema O_3 /CA para extraer nitroimidazoles del agua, tanto en régimen estático como dinámico, y comprobaron que el uso simultáneo de ozono y CA incrementa considerablemente la eficiencia de la extracción en comparación con la ozonización directa o con el sistema O_3 / H_2O_2 , reduciendo, al mismo tiempo, el carbón orgánico total y la toxicidad del medio. Gómez-Pacheco y col. (2011) (Gómez-Pacheco, Sánchez-Polo et al. 2011) investigaron la efectividad del ozono y de tecnologías basadas en el uso simultáneo de ozono-peróxido de hidrógeno, ozono-CA y ozono-tratamiento biológico en la extracción de tetraciclinas (TC) de las aguas. Los resultados obtenidos mostraron que, independientemente de la tetraciclina estudiada, la degradación de TC se completó con 10 min de tratamiento. La presencia de CA durante la ozonización incrementó la velocidad de extracción de TC y, también, produjo una disminución en la concentración de carbono orgánico total y toxicidad del medio.

Beltrán y col. (2009) (Beltrán, Pocostales et al. 2009) aplicaron este sistema para eliminar Diclofenaco de las aguas comprobando que la ozonización simple no es capaz de eliminar los compuestos formados durante los primeros minutos de la ozonización, ya que, la mayoría de ellos son refractarios al ozono (40% de TOC eliminado en 120 min). Sin embargo, comprobaron que la ozonización en presencia de carbón activado mejora claramente la mineralización del Diclofenaco (alrededor del 95% de TOC eliminado en 120 min). Además, observaron que la toxicidad del sistema desaparece completamente cuando se ozoniza en presencia de carbón activado.

Tabla 5. Publicaciones más relevantes sobre el sistema O₃/carbón activado en la eliminación de diferentes compuestos orgánicos.

Iniciador/ promotor	Contaminantes	Condiciones experimentales	Observaciones	REF
Carbón activado	Agua residual de textiles	Semicontinuo; flujo 60-360 L/h; columna de 200 g de CA	Estudio cinético y de la estabilidad y actividad del catalizador; eliminación de color	(Lin and Lai 2000)
GAC	1,2-dihidroxibenceno	Lecho fijo; pH 2, 8; 25°C; flujo 5 L/min; 4 g/L de catalizador	Reacción catalítica sólido-gas; incrementa el % de grupos oxigenados tras ozonizar el CA	(Zaror, Carrasco et al. 2001)
GAC	Ácido 1,3,6-naftaltrisulfónico	Discontinuo; pH 2.3	Mayor actividad iniciadora/promotora de CA básicos y/o con metales en su materia mineral	(Rivera-Utrilla and Sánchez-Polo 2002)
GAC	Ácidos (mono,di,tri) naftalensulfónicos	Semicontinuo; pH 2-12; flujo 76 mg O ₃ /min; 0.5-2 g/L de CA	Estudio de la capacidad de adsorción y modificación de la química superficial del CA ozonizado	(Rivera-Utrilla and Sánchez-Polo 2002)
GAC	Ácidos (mono,di,tri) naftalensulfónicos	Semicontinuo; pH 2; flujo 76 mg O ₃ /min	Reduce la genotoxicidad de los productos de ozonización si se añade CA	(Rivera-Utrilla, Sanchez-Polo et al. 2002)
GAC	Ácido 1,3,6-naftaltrisulfónico	Discontinuo; pH 2.3; 2 g/L de GAC	Identificación de intermedios; reducción de la actividad iniciadora/promotora del CA al ozonizarse	(Sánchez-Polo and Rivera-Utrilla 2003)
Carbón activado	Ácido pirúvico	Semicontinuo; pH 7.5; 20°C; 2.5 g/L CA	Se determinan constantes de velocidad de reacción catalítica y no catalítica; la transferencia de masa de O ₃ es paso limitante a altas dosis de CA	(Beltrán, Acedo et al. 2005)
GAC, pellets	Ácido succínico	Semicontinuo; pH 7; 5, 15, 25°C; flujo 20-60 L/h; 10-20 g/L CA	Uso de CA permite casi la completa mineralización; reacción en 2 vías: agua y superficie del CA	(Beltrán, García-Araya et al. 2006)
GAC y PAC	Dodecibencen-sulfonato sódico	Discontinuo; pH 7; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M; 0.1 g/L de CA	Efecto de variables operacionales (tamaño y dosis de CA, dosis de O ₃ , etc.); CA reduce el efecto de los atrapadores de radicales	(Rivera-Utrilla, Méndez-Díaz et al. 2006)

Iniciador/ promotor	Contaminantes	Condiciones experimentales	Observaciones	REF
GAC	Compuestos orgánicos e inorgánicos en agua natural de lago	Discontinuo; pH 7, 9; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M O ₃ ; 0.5 g/L CA	Eliminación de TOC y microcontaminantes; rendimiento similar de O ₃ /GAC y O ₃ /H ₂ O ₂ en la generación de radicales HO·.	(Sanchez-Polo, Salhi et al. 2006)
Aerogeles de carbón con Mn ²⁺ , Co ²⁺ y Ti ⁴⁺	Ácido paraclorobenzoico	Discontinuo; pH 7; 25°C; 2·10 ⁻⁵ M O ₃ ; 2.5-10 mg/L aerogel	Metales susceptibles de oxidarse con O ₃ mejoran la generación de radicales HO·; muestras activadas (más básicas) son más eficientes	(Sánchez-Polo, Rivera-Utrilla et al. 2006)
GAC	Benzotiazol	Semicontinuo; pH 2, 7, 11; 15°C; flujo 54 L/h; 1 g/L CA	Propone mecanismo y determina constantes cinéticas; elevada contribución radicalaria en la eliminación del contaminante	(Valdés and Zaror 2006)
Fibra de carbón activado	Fenol	Semicontinuo; 25°C; flujo 1.5 L/min; 4 g/L FCA	Actividad catalítica notable en la eliminación de fenol; regeneración in-situ de ACF durante la ozonización, aunque modifica sus propiedades químicas y texturales	(Qu, Zheng et al. 2007)
GAC	Polfenoles	Semicontinuo; pH 2.5, 5; 25°C; flujo 30 L/h; 10 g/L CA	Identificación de subproductos de reacción; mejora la eliminación de TOC; generación de H ₂ O ₂	(Giráldez, García-Araya et al. 2007)
CA (0.1-0.3 mm), oxidado con HNO ₃	Ácido oxálico, ácido oxámico	Semicontinuo; pH 3, 7; 25°C; flujo 0.15 L/min; 0.5 g/L CA	Efecto del pH, presencia de atrapadores de radicales y química superficial; propone mecanismo; mejor resultado con CA básicos	(Faria, Órfão et al. 2008)

3.3.2.2. Procesos avanzados de oxidación basados en radiación UV y carbón activado

La excelente capacidad de los radicales hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos ha hecho que se invierta un gran esfuerzo por parte de los investigadores para explorar su generación fotoquímica. En la naturaleza es común encontrar compuestos que pueden descomponerse mediante reacciones fotoquímicas por aplicación de luz solar. Esta degradación depende de la longitud de onda de la radiación, de la capacidad de absorción molar del compuesto y de su rendimiento cuántico. La radiación más utilizada para la fotólisis es aquella con una λ comprendida entre 200-400 nm, perteneciendo ésta a la región del espectro ultravioleta. La estructura de la molécula determinará si es capaz de absorber un tipo de radiación u otra, incrementando su energía de forma que alcance un estado excitado, en el que puede llegar a la ruptura de enlaces y, por lo tanto, a su degradación.

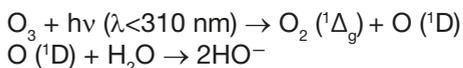
En el caso de que los compuestos no lleguen a ser degradados por fotólisis directa, sigue existiendo la posibilidad de lograrlo mediante vía indirecta, por generación de radicales. El uso de estas tecnologías dentro de los procesos avanzados de oxidación tiene múltiples ventajas frente a las no fotoquímicas:

- En ocasiones, algunos de los contaminantes sufren fotólisis directa,
- No es necesario añadir reactivos químicos,
- Reduce la cantidad requerida de ciertos oxidantes en sistemas combinados,
- Se ven afectados en menor medida por cambios drásticos de pH.

En el sistema UV/H₂O₂, la ruptura de la molécula de H₂O₂ mediante el uso de fotones tiene un gran rendimiento cuántico ($\phi_{\text{HO}\cdot} = 0.98$), por lo que produce, prácticamente, dos radicales HO• por cada molécula de H₂O₂. Un inconveniente a tener en cuenta es el bajo coeficiente de absorción molar del H₂O₂, lo que hace necesario establecer condiciones de flujo turbulento para evitar que zonas de la disolución queden sin tratar. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que el anión hidroperóxido (HO₂⁻) presenta una absorptividad mayor que el H₂O₂.

Una modificación que presenta grandes posibilidades es la combinación del reactivo Fenton con radiación UV. Este sistema, conocido como Foto-Fenton, potencia la eficacia del proceso debido a que se produce la reducción del Fe^{3+} , generado en el proceso de formación del radical HO^{\bullet} , pudiendo intervenir, nuevamente, en la generación del radical.

Aunque el potencial de la radiación ultravioleta para la degradación de compuestos orgánicos es muy elevado, su combinación con el ozono es también una opción muy atractiva con objeto de mejorar, aún más, la eficacia depurativa del tratamiento de las aguas. El proceso de ozonización acoplado con radiación ultravioleta es una de las técnicas de oxidación química más efectivas para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que es capaz de oxidar sustancias orgánicas a temperatura ambiente, con la consiguiente generación de productos inocuos para el ambiente. Al igual que el sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, al someter el O_3 a radiación UV se provoca la generación de radicales hidroxilo en disolución. Las reacciones implicadas en este proceso son las siguientes:



El sistema O_3/UV ha sido aplicado, especialmente, en la oxidación de derivados aromáticos pero, posteriormente, también ha sido estudiado para la eliminación de fármacos, pesticidas y otros compuestos orgánicos mostrando una gran efectividad.

Los sistemas de tratamiento basados en la fotocatalisis heterogénea constituyen una de las tecnologías más importantes en el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos resistentes a los tratamientos convencionales. En estos sistemas, la radiación luminosa, correspondiente al rango visible-ultravioleta, provoca la activación electrónica del material semiconductor que constituye el catalizador. Tras su irradiación con una longitud de onda adecuada, este material generará pares de electrón/hueco los cuales son los responsables de la formación de especies radicalarias muy reactivas que intervendrán en la degradación del contaminante. Estos radicales procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación, si son promovidas por el electrón o por el hueco generado, respectivamente. (Figura 9) (Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo et al. 2012).

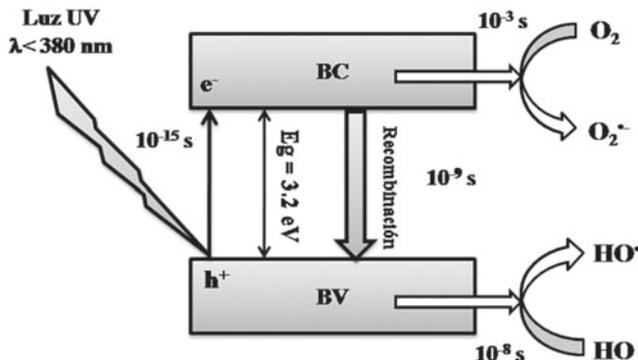


Figura 9. Activación del fotocatalizador TiO_2 mediante luz UV.

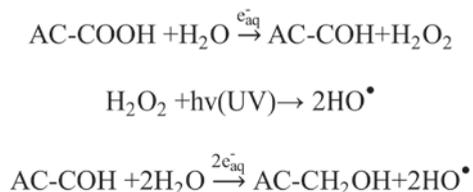
Un material puede ser fotocatalizador si cumple requisitos tan relevantes como presentar fotoactividad en la región espectral de la luz UV-solar, ser biológica y químicamente inertes, ser fotoestables y económicos. Los materiales más habituales que pueden comportarse como semiconductores con actividad fotocatalítica, con sus correspondientes band-gap, son: BaTiO_3 (3.3 eV), CdO (2.1 eV), CdSe (1.7 eV), Fe_2O_3 (2.2 eV), GaAs (1.4 eV), SnO_2 (3.9 eV), SrTiO_3 (3.4 eV), TiO_2 (3.2 eV), WO_3 (2.8 eV), ZnO (3.2 eV) y ZnS (3.7 eV) (Langford, Saint-Joly et al. 1984, Serpone and Khairutdinov 1997, Sebastian 2008, Li, Wu et al. 2009, Mendive and Bahnemann 2011, Ohtani 2011, Onishi 2012). De entre todos los materiales que están siendo utilizados como fotocatalizadores, el TiO_2 es uno de los más aplicados en procesos de descontaminación de aguas, tanto por sí solo como en combinación con otros materiales que actúan como agentes dopantes y/o soportes (Shan, Ghazi et al. 2010, Ahmed, Rasul et al. 2011). Estos materiales pueden presentar desventajas, siendo las más significativas su complicada retirada del medio, la imposibilidad de ser reutilizados y el elevado nivel de recombinación de los pares electrón/hueco. Para reducirlas, existen medidas como el dopaje del material con sólidos metálicos sobre la superficie del semiconductor, el cual crea nuevas interfases de tipo metal-semiconductor que altera las propiedades eléctricas del material, disminuyendo el efecto de recombinación. Una de las estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico consiste en aumentar el área superficial del catalizador, con objeto de incrementar la superficie irradiada y de mejorar el contacto catalizador/contaminante. En los últimos años la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha dirigido fundamentalmente a la preparación de semiconductores de elevada área superficial o bien a depositarlos

sobre soportes porosos de diversa naturaleza (Cordero, Duchamp et al. 2007, Choi, Al-Abed et al. 2009, Baek, Jung et al. 2013, Eliyas, Ljutzkanov et al. 2013).

Desde los primeros trabajos publicados en los años setenta, el ingente número de estudios realizados ha permitido que, en la actualidad, se tenga un amplio conocimiento de las posibilidades tecnológicas que ofrece el uso de óxidos de titanio con radiación UV, tanto en sus formas polimórficas elementales (anatasa, rutilo y brookita) como con óxidos de titanio en conjunción con otros materiales que actúan como agentes dopantes y/o soportes. Sin embargo, existen desventajas en la utilización de estos materiales como son su complicada retirada del efluente tratado, su necesaria recuperación y reutilización, además del reducido porcentaje de absorción del espectro solar y su alto nivel de recombinación de los pares electrón/hueco. Por ello, los estudios recientes se centran en procesos de fotocatalisis que reduzcan dichas desventajas. La inmovilización de estos fotocatalizadores en materiales porosos de carbono es una línea de investigación con especial interés, como demuestra el incremento exponencial en el número de publicaciones en los últimos años (Cordero, Duchamp et al. 2007, Baek, Jung et al. 2013, Eliyas, Ljutzkanov et al. 2013). Las propiedades físicas y químicas de los carbones activados, especialmente su elevada superficie específica, mejoran el proceso fotocatalítico en muchos casos. Este hecho suele atribuirse al aumento de la superficie de contacto entre catalizador y contaminante, atribuyéndole al carbón la función de soporte poroso que propicia este acercamiento. Sin embargo, algunos carbones actúan como algo más que un mero soporte, conclusión que también ha sido obtenida en recientes estudios en los que se obtuvo la mineralización del 80% de fenol en el sistema de fotooxidación mediante radiación ultravioleta en presencia de carbones activados, y en ausencia de semiconductores (Velasco, Fonseca et al. 2012).

El carbón activado se ha utilizado exitosamente para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 (Matos, Laine et al. 1998). Este incremento se ha atribuido a un efecto sinérgico entre la interfase de las partículas de TiO_2 y carbón activado. Así, Matos et al. (2001) (Matos, Laine et al. 2001) estudiaron la degradación fotocatalítica de fenol, 4-clorofenol y el herbicida 2,4-D (2, 4- diclorofenoxiacético), en presencia de TiO_2 y dos carbones activados comerciales tipo L y H. Los resultados mostraron que la presencia de carbón activado tipo H mejoró la degradación fotocatalítica de los contaminantes y se obtuvieron

factores sinérgicos de 2.5, 2.4 y 1.3 para el fenol, 4-clorofenol y 2, 4 D, respectivamente. Cordero et al. (Cordero, Duchamp et al. 2007) estudiaron el efecto sinérgico en la fotodegradación de 4-clorofenol utilizando un carbón activado preparado a partir de madera *Tabebuia pentaphyla*. El carbón fue activado usando N₂ o CO₂ en un intervalo de temperaturas de 450 °C a 1000°C. Los resultados mostraron que el carbón activado produce un efecto sinérgico sobre la actividad catalítica del TiO₂ mejorando la degradación de 4-clorofenol. Recientemente, en nuestro grupo de investigación, se ha estudiado el comportamiento fotocatalítico del sistema UV/TiO₂/carbón activado; los resultados obtenidos en los procesos de fotodegradación del antineoplásico citarabina y del ácido 2,4-diclorofenoxiacético han permitido dilucidar el papel que juega el carbón activado en estos procesos (Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo et al. 2012). Los datos obtenidos han mostrado que las propiedades químicas del carbón activado son las principales responsables del aumento de la actividad catalítica del proceso combinado UV/TiO₂/carbón activado. Así, la reducción de los grupos carboxílicos presentes en la superficie del carbón activado por los electrones generados en el proceso fotocatalítico (UV/TiO₂) favorece la generación de radicales hidroxilo en el medio, incrementando, de este modo, la eliminación de estos compuestos del medio. Además, la optimización del proceso ha permitido deducir que la variable más importante en el proceso basado en el uso simultáneo de UV/TiO₂/carbón activado es la dosis de carbón activado adicionada al sistema. Más aún, el uso combinado de UV/TiO₂/carbón activado conduce a un incremento en el porcentaje de mineralización de la materia orgánica y a una reducción de la toxicidad de los subproductos de degradación. El mecanismo propuesto se expone en las siguientes reacciones:



Por otra parte, como queda demostrado en recientes trabajos realizados por Ania et al. (Haro, Velasco et al. 2012, Velasco, Fonseca et al. 2012, Velasco, Maurino et al. 2013), los carbones activados pueden actuar también como fotocatalizadores bajo la acción de luz ultravioleta, lo que constituye un nuevo y prometedor procedimiento para el tratamiento de contaminantes con multitud de futuras aplicaciones y combinaciones aún por descubrir. En un reciente estudio

realizado recientemente por Velo-Gala et al (2013) (Velo-Gala, López-Peñalver et al. 2013) se han determinado los valores de energía de la banda prohibida de 16 carbones activados tratados con radiaciones ionizantes (Tabla 6).

Tabla 6. Valores de band-gap (E_g) de los carbones activados, calculados según el método Kubelka-Munk.

Tratamiento	Serie C	Serie M	Serie S	Serie W
	$E_g \pm SD$ (eV)			
CA ^{a)}	3.65 ± 0.06	3.50 ± 0.04	3.58 ± 0.04	3.68 ± 0.04
CA-0 ^{b)}	3.04 ± 0.04	3.33 ± 0.04	2.98 ± 0.04	3.23 ± 0.04
CA-H ^{-c)}	3.36 ± 0.04	3.13 ± 0.04	3.63 ± 0.04	3.35 ± 0.04
CA-e ^{-d)} _{aq}	3.14 ± 0.04	3.20 ± 0.04	3.16 ± 0.04	3.15 ± 0.04
CA-HO ^{-e)}	3.00 ± 0.04	3.23 ± 0.04	2.92 ± 0.04	3.10 ± 0.04

a) CA original. b) CA irradiado en agua ultrapura. c) CA irradiado en agua ultrapura, pH = 1.0 y $[Cl^-] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. d) CA irradiado en agua ultrapura, pH = 7.5 y $[Br^-] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. e) CA irradiado en agua ultrapura, pH = 12.5 y $[NO_3^-] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

A la vista de los resultados presentados en la Tabla 6, los carbones activados se pueden comportar como materiales semiconductores y, por tanto, como materiales fotoactivos en presencia de radiación ultravioleta, pues todos los valores de E_g determinados son inferiores a 4 eV. Al relacionar los valores de E_g con las propiedades químicas de los carbones activados estudiados, se observó una clara relación con el porcentaje de oxígeno superficial. Como se muestra en la Figura 10, hay que destacar que, para todas las series de carbones, a medida que aumenta el porcentaje de oxígeno superficial, los valores de E_g determinados disminuyen, mejorando con ello la actividad fotoactiva del material. Cabe señalar que existe un valor límite de E_g a partir del cual no disminuye más aunque se incremente el porcentaje de oxígeno superficial; este valor es próximo a 3 eV.

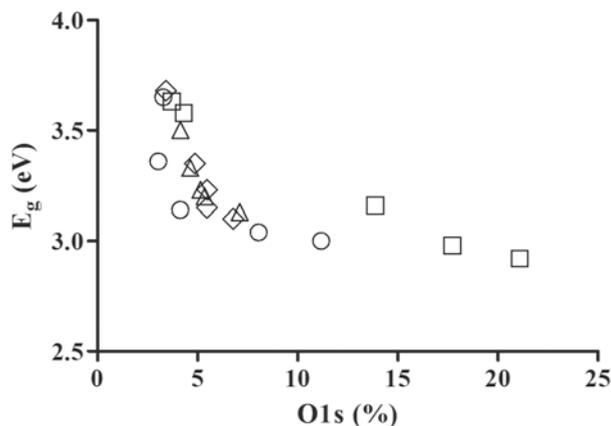
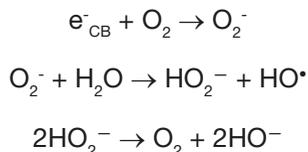
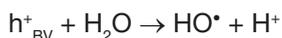


Figura 10. Relación entre E_g y oxígeno total superficial del carbón, para las cuatro series de carbones activados. Ceca (o), Merck (Δ), Sorbo (\square) y Witco (\diamond).

Esta relación resulta de gran interés en el análisis del comportamiento del carbón como semiconductor de partículas cargadas, pues una reducción del valor de E_g en los carbones se traduce en una menor de energía necesaria para generar la promoción de electrones. Este hecho indica que la introducción de átomos de oxígeno en las capas grafénicas del carbón, origina un mayor número de orbitales moleculares, con la consiguiente reducción de energía entre los orbitales HOMO Y LUMO, lo que da lugar a que la energía necesaria para promocionar los electrones sea menor. A partir de estos resultados se podría indicar el mecanismo por el cual los carbones activados presentan actividad fotoactiva. En este sentido, los fotones procedentes de la luz UV incidirían sobre los carbones activados, generando pares electrón-hueco al ser irradiados con una cantidad suficiente de energía como para que se promuevan electrones desde la capa de valencia a la capa de conducción. Los electrones fotogenerados podrían propagarse a través de las capas grafénicas y alcanzar tanto moléculas del compuesto adsorbido como moléculas de oxígeno. Los electrones reducen el O_2 adsorbido para formar radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$), (los cuales pueden reaccionar con la molécula de agua, desencadenando la formación de especies radicalarias oxidantes que interaccionarán con el compuesto, contribuyendo a su degradación. Además, la presencia de oxígeno adsorbido evita la recombinación del electrón con el hueco positivo, lo que permite la interacción de la molécula de agua con el hueco libre y el aumento de la eficiencia del proceso fotocatalítico.



Los huecos (h^+) son los responsables directos de la generación de radicales hidroxilo mediante su interacción con grupos HO^- de la superficie del carbón y por la captura de la molécula de agua, para generar iones HO^\bullet susceptibles de interactuar con otros h^+ y producir más radicales hidroxilo.



De esta forma, la fotoactividad de los carbones activados en la eliminación de contaminantes aromáticos de las aguas podría deberse a la actuación de los radicales hidroxilo sobre dobles enlaces, anillos aromáticos o a la retirada de hidrógenos de la molécula (Figura 11).

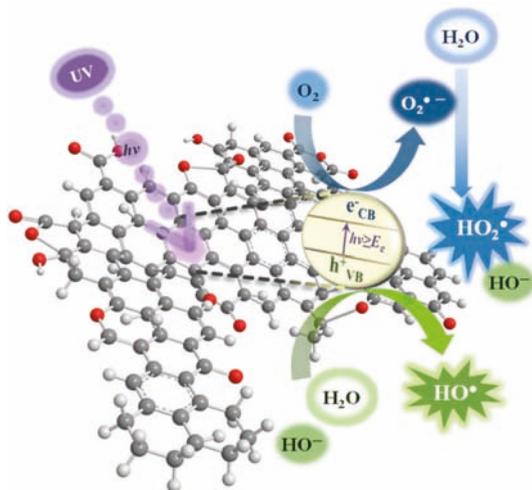


Figura 11. Mecanismo de actuación del carbón activado como fotocatalizador en presencia de luz ultravioleta.

Más información acerca del papel que desempeña el carbón activado en los procesos de degradación de contaminantes aromáticos (fármacos) con radiación ultravioleta puede encontrarse en el artículo publicado por Velo-Gala et al. (2013) (Velo-Gala, López-Peñalver et al. 2013).

3.3.2.3 Procesos avanzados de oxidación/reducción basados en la utilización de radiación gamma y carbón activado

En cuanto al uso conjunto de radiación gamma y carbón activado para la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas, cabe indicar que es un proceso aún en fase de estudio, existiendo muy pocos trabajos encaminados a dilucidar el papel del carbón activado en este proceso. Velo-Gala et al. (2013) (Velo Gala 2013) estudiaron la degradación del ácido diatrizoico (DTZ) mediante el uso simultáneo de radiación gamma y carbón activado. Los resultados obtenidos indican que el tratamiento radiolítico del DTZ en presencia de CA es un proceso complejo en el que al tiempo que se produce la degradación del DTZ mediante las especies radicalarias generadas en la interacción de la radiación gamma con la molécula de agua, tiene lugar la adsorción del DTZ sobre el CA presente en el medio. Por tanto, el descenso en la concentración del DTZ con el tiempo de tratamiento se puede describir como la suma de tres procesos: I) el proceso radiolítico; II) el proceso de adsorción; y III) el efecto sinérgico que produce la presencia del CA. Este efecto sinérgico puede tener signo positivo si favorece la degradación del DTZ, ser igual a cero si no influye en el proceso, o bien negativo si para una misma dosis de radiación la cantidad de DTZ presente en el medio es mayor que cuando se realiza el tratamiento en ausencia de CA.

En la Figura 12 y Tabla 7 se muestran las cinéticas de degradación del DTZ obtenidas para irradiación del mismo en presencia y ausencia de cuatro carbones comerciales considerados, observándose que el porcentaje de DTZ degradado al final del proceso para una dosis de 600 Gy, es muy superior en presencia de los carbones activados (Experimentos Núm. 2-4, Tabla 7), frente al obtenido en su ausencia (Experimento Núm. 1, Tabla 7). Además, el comportamiento de los cuatro carbones activados estudiados es diferente, alcanzándose el valor máximo de degradación para el carbón S.

A partir de los resultados de degradación obtenidos se calcularon los valores de las constantes de velocidad de eliminación observada, k_{ob} . Los valores determinados junto con los porcentajes de degradación se muestran en la Tabla 7.

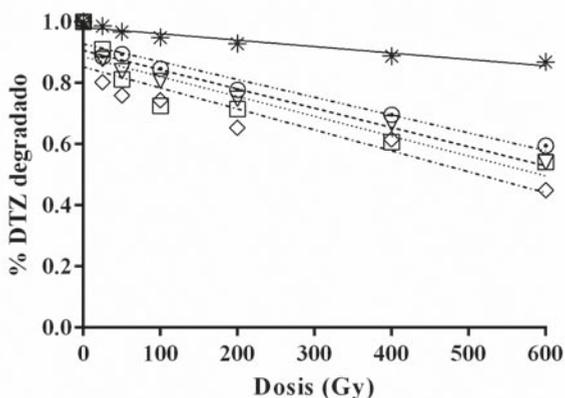


Figura 12. Cinéticas de degradación de DTZ por radiólisis en presencia de cuatro carbones comerciales. (*), Radiólisis sin CA; (o), Radiólisis con carbón W; (v), Radiólisis con carbón C; (□), Radiólisis con carbón M; y (◇), Radiólisis con carbón S. pH = 6.5. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g}$. $T = 298 \text{ K}$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} .

Tabla 7. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos en la degradación del DTZ mediante radiación gamma en presencia de CA. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g}$ de CA. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . pH = 6.5. $T = 298 \text{ K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% Degradado	$k_{ob} \times 10^4$ (Gy^{-1})
1	Sin carbón	6.5	13.15	1.8 ± 0.1
2	C	6.5	45.98	8.2 ± 0.2
3	M	6.5	45.93	7.4 ± 0.2
4	S	6.5	54.97	9.9 ± 0.4
5	W	6.5	40.49	6.8 ± 0.2

Los resultados de la Tabla 7 muestran que la radiólisis del DTZ en presencia de carbones activados mejora el proceso de eliminación del DTZ para los cuatro carbones comerciales considerados, como demuestran los altos valores de las constantes de reacción y los porcentajes de degradación obtenidos, frente a los determinados para el proceso en ausencia de carbón activado (Experimento Núm. 1, Tabla 7). Sin embargo, hay que tener en cuenta el proceso de adsorción del compuesto sobre el carbón activado para valorar si la mejora observada es únicamente debida a la suma del proceso de adsorción sobre el

carbón activado más la degradación por la radiación gamma o si, por el contrario, la presencia de CA potencia la degradación y, por tanto, se obtienen valores superiores al esperado por el efecto de adición de ambos procesos. Por ello, se obtuvieron las cinéticas de adsorción del DTZ para los cuatro CAs estudiados, en las mismas condiciones en las que se llevó a cabo el proceso radiolítico en presencia del CA. Los resultados obtenidos (Tabla 8) muestran que la contribución de k_{SE} al valor de k_{ob} es de un 58.26%, 49,57%, 19.09% y 33.29% para los carbones C, M, S y W, respectivamente, y, por tanto, en todos los casos se produce una sinergia positiva y ésta aumenta en el sentido $S < W < M < C$.

Tabla 8. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción del DTZ sobre los CAs C, M, S y W. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . $pH = 6.5$. $T = 298 \text{ K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% DTZ Adsorbido	$K_{Ad} \times 10^6$ (s^{-1})	$k_{Ad} \times 10^4$ (Gy^{-1})	$k_{SE} \times 10^4$ (Gy^{-1})
6	C	6.5	9.60	3.7 ± 0.1	1.56 ± 0.06	4.8 ± 0.4
7	M	6.5	11.17	4.6 ± 0.4	1.9 ± 0.1	3.7 ± 0.5
8	S	6.5	39.02	14.7 ± 0.7	6.13 ± 0.02	1.9 ± 0.8
9	W	6.5	12.32	6.5 ± 0.6	2.7 ± 0.2	2.3 ± 0.6

En la Figura 13 se muestra de forma gráfica, para cada uno de los carbones considerados, la variación del porcentaje del DTZ degradado en función de: (I) el proceso de radiolisis; (II) el proceso de adsorción; (III) la suma de los procesos de adsorción y radiolisis (I+II); y IV) el proceso de radiolisis en presencia de CA. Como puede observarse, los resultados muestran la existencia de un efecto sinérgico de la radiolisis en presencia de CA, siendo la diferencia entre el proceso radiolítico en presencia de CA y la suma de los procesos radiolisis del DTZ en ausencia de CA y el proceso de adsorción, más acusada en el caso de los carbones C y M. Por el contrario, cuando la velocidad de adsorción del DTZ sobre el CA es elevada el efecto sinérgico determinado es menor, como se observa en el caso del carbón S.

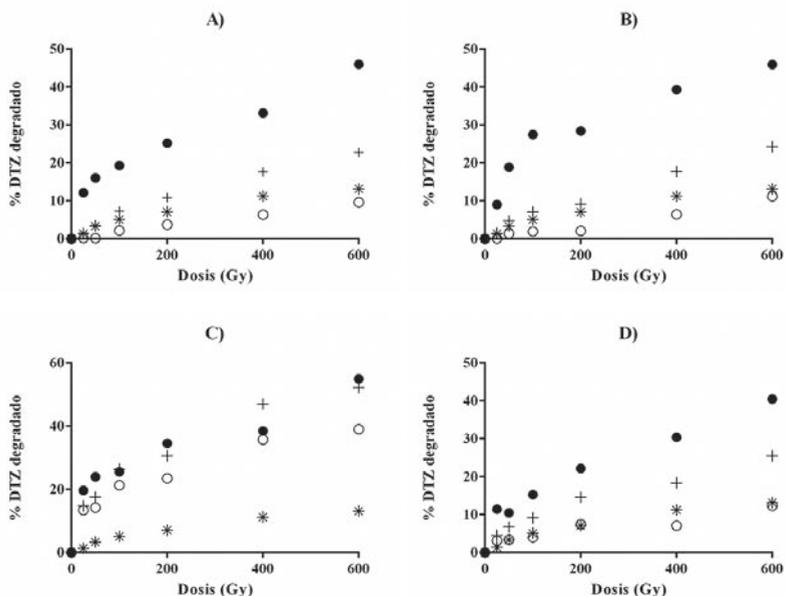
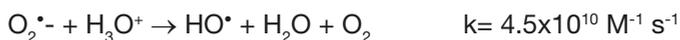


Figura 13. Porcentajes de eliminación del DTZ mediante cuatro procesos diferentes: (*), radiólisis sin CA; (•), radiólisis en presencia de CA; (o), proceso de adsorción del DTZ sobre CA; y (+), efecto teórico sumatorio de los procesos de adsorción más radiólisis. A) Serie carbón C; B) serie carbón M; C) serie carbón S; D) serie carbón W. $[DTZ]_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $P_{CA} = 0.06 \text{ g de CA}$. $T = 298 \text{ K}$. $pH = 6.5$. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} .

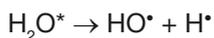
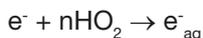
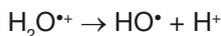
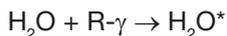
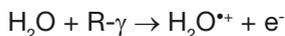
Los autores del trabajo atribuyen el carácter potenciador del carbón activado a sus propiedades químicas, ya que en los experimentos llevados a cabo con CAs saturados con DTZ, el CA con un mayor contenido en oxígeno superficial, carbón S, es el que posee un mayor efecto sinérgico. Para explicar este comportamiento, se debe considerar que durante el proceso de irradiación gamma, esta radiación interacciona tanto con el CA presente como con las moléculas de agua.

Como es sabido, la interacción de la radiación gamma con la materia transcurre por tres vías: (I) el efecto fotoeléctrico, que es predominante para fotones con energías inferiores a los 100 KeV; (II) el efecto Compton, mayoritario para fotones con energías comprendidas entre los $0.1 < E < 1.0 \text{ MeV}$; y, (III) producción de pares, efecto predominante para fotones con energías superiores a 1.0 MeV. En el caso del CA, al poseer el carbón un número atómico bajo y al tener la radiación incidente una energía de 0.6617 MeV, el efecto predominante sería el efecto Compton.

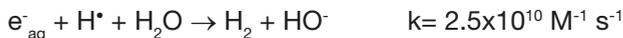
Mediante el proceso de interacción Compton el mecanismo de interacción predominante es la ionización, en la cual los fotones incidentes interactúan con los electrones de los orbitales de los átomos superficiales y producen iones positivos y electrones libres. Por tanto, los átomos de carbono situados en la superficie contribuyen a aumentar los electrones libres presentes en el medio, favoreciendo la degradación (vía reducción) del DTZ, lo que justifica el efecto sinérgico observado para los cuatro CAs. Además, el oxígeno quimisorbido presente en los cuatro carbones puede atrapar electrones dando lugar a la formación del anión superóxido. El anión superóxido formado puede interactuar directamente con el DTZ o bien formar más radicales. Por tanto, todo ello contribuye a favorecer la degradación del DTZ, ya que se favorece la generación de una nueva especie oxidante en el medio. Ambos efectos explican el efecto sinérgico observado para la radiólisis del DTZ en presencia de carbones activados.



Además, la radiación gamma incidente también interactúa con las moléculas de agua dando lugar a los siguientes procesos.



Mediante las reacciones anteriores se forman los radicales del proceso radiolítico que pueden interactuar tanto con el DTZ como con el carbón activado presente en el medio, así como dar lugar a reacciones de recombinación radicalaria.



Voudrias et al. (Voudrias, Larson et al. 1987) demostraron, mediante resonancia de spin electrónico, que los grupos oxigenados superficiales presentes en los CAs y, en particular los grupos quinona, son capaces de estabilizar radicales en su superficie. Esto sugiere que los radicales formados durante la radiolisis podrían interactuar con la superficie de carbón para dar lugar a zonas de una alta reactividad debido a los radicales estabilizados por los grupos quinona presentes en la superficie del carbón activado. Además, en dicho estudio se demostró que: (I) los radicales formados durante la radiolisis podrían interactuar con la superficie de carbón para dar lugar a zonas de una alta reactividad; (II) la presencia de oxígeno quimisorbido influye en el proceso de eliminación del contaminante, ya que contribuye a la formación del anión superóxido que puede interactuar con el DTZ, o bien, formar nuevas especies oxidantes que contribuyan a la degradación del contaminante y (III) al analizar el papel de las distintas especies radicalarias procedentes de la radiolisis del agua, en el proceso de eliminación del DTZ, se observó que es necesario que se produzcan interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente para que el efecto sinérgico actúe en la degradación del contaminante.

4. Conclusiones

En este Capítulo se presenta la gran versatilidad de los carbones activados en la eliminación de fármacos de las aguas. Así, la revisión realizada presenta al carbón activado como un material muy interesante para ser utilizado como (I) adsorbente, debido a sus propiedades químicas y texturales presentan una gran capacidad de retirar compuestos farmacéuticos de las aguas (II) como agente promotor del proceso de ozonización, ya que la interacción del ozono y el carbón activado potencia la generación de radicales altamente oxidantes en el medio y (III) como agente fotoactivo, favoreciendo la aplicabilidad de

la radiación como sistema de tratamiento. Los resultados presentados en este Capítulo demostrarían la gran aplicabilidad de estos materiales en el tratamiento de aguas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte de la Junta de Andalucía (Proyectos RNM-3823 y RNM-7522) y del Ministerio de Ciencia y Tecnología (Proyecto CTQ CTQ2011-29035-C02-02).

Bibliografía

ADAMS, C., Y. WANG, K. LOFTIN AND M. MEYER (2002). "Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes." Journal of Environmental Engineering **128**(3): 253-260.

AHMED, S., M. G. RASUL, R. BROWN AND M. A. HASHIB (2011). "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review." Journal of Environmental Management **92**(3): 311-330.

BAEK, M. H., W. C. JUNG, J. W. YOON, J. S. HONG, Y. S. LEE AND J. K. SUH (2013). "Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **19**(2): 469-477.

BELTRÁN, F. J., B. ACEDO, F. J. RIVAS AND O. GIMENO (2005). "Pyruvic Acid Removal from Water by the Simultaneous Action of Ozone and Activated Carbon." Ozone: Science & Engineering **27**(2): 159-169.

BELTRÁN, F. J., J. F. GARCÍA-ARAYA, I. GIRÁLDEZ AND F. J. MASA (2006). "Kinetics of Activated Carbon Promoted Ozonation of Succinic Acid in Water." Industrial & Engineering Chemistry Research **45**(9): 3015-3021.

BELTRÁN, F. J., P. POCOSTALES, P. ÁLVAREZ AND A. OROPESA (2009). "Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon." Journal of Hazardous Materials **163**(2-3): 768-776.

CARBALLA, M., F. OMIL, J. M. LEMA, M. LLOMPART, C. GARCÍA-JARES, I. RODRÍGUEZ, M. GÓMEZ AND T. TERNES (2004). "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant." Water Research **38**(12): 2918-2926.

CORDERO, T., C. DUCHAMP, J. M. CHOVELON, C. FERRONATO AND J. MATOS (2007). "Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol photodegradation." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **191**(2-3): 122-131.

CHOI, H., S. R. AL-ABED AND D. D. DIONYSIOU (2009). Chapter 3 - Nanostructured Titanium Oxide Film- and Membrane-Based Photocatalysis for Water Treatment. Nanotechnology Applications for Clean Water. S. Nora, D. Mamadou, D. Jeremiah et al. Boston, William Andrew Publishing: 39-46.

CHOI, K. J., S. G. KIM AND S. H. KIM (2008). "Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration." J Hazard Mater **151**(1): 38-43.

DELGADO, L. F., P. CHARLES, K. GLUCINA AND C. MORLAY (2012). "The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review." Science of the Total Environment **435-436**: 509-525.

DUBININ, M. M. AND E. G. ZHUKOVSKAYA (1959). "Adsorption properties of carbon adsorbents." Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science **8**(10): 1636-1645.

ELIYAS, A. E., L. LJUTZKANOV, I. D. STAMBOLOVA, V. N. BLASKOV, S. V. VASSILEV, E. N. RAZKAZOVA-VELKOVA AND D. R. MEHANDJIEV (2013). "Visible light photocatalytic activity of TiO₂ deposited on activated carbon." Central European Journal of Chemistry **11**(3): 464-470.

FARIA, P. C. C., J. J. M. ÓRFÃO and M. F. R. PEREIRA (2008). "Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids." Applied Catalysis B: Environmental **79**(3): 237-243.

GIRÁLDEZ, I., J. F. GARCÍA-ARAYA AND F. J. BELTRÁN (2007). "Activated Carbon Promoted Ozonation of Polyphenol Mixtures in Water: Comparison with Single Ozonation." Industrial & Engineering Chemistry Research **46**(24): 8241-8247.

GÓMEZ-PACHECO, C. V., M. SÁNCHEZ-POLO, J. RIVERA-UTRILLA AND J. LÓPEZ-PENÁLVER (2011). "Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation." Chemical Engineering Journal **178**(0): 115-121.

GROS, M., M. PETROVIC AND D. BARCELÓ (2008). Analysis of emerging contaminants of municipal and industrial origin. **5 S1**: 37-104.

HARO, M., L. F. VELASCO AND C. O. ANIA (2012). "Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO₂." Catalysis Science and Technology **2**(11): 2264-2272.

HERNANDO, M. D., M. MEZCUA, A. R. FERNÁNDEZ-ALBA AND D. BARCELÓ (2006). "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments." Talanta **69**(2 SPEC. ISS.): 334-342.

HOIGNÉ, J. AND H. BADER (1976). "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions." Water Research **10**(5): 377-386.

HUGHES, S. R., P. KAY AND L. E. BROWN (2013). "Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems." Environmental Science and Technology **47**(2): 661-677.

JJEMBA, P. K. (2006). "Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment." Ecotoxicol Environ Saf **63**(1): 113-130.

KHAN, S. J. AND J. E. ONGERTH (2002). "Estimation of pharmaceutical residues in primary and secondary sewage sludge based on quantities of use and fugacity modelling." Water Sci Technol **46**(3): 105-113.

LANGFORD, C. H., C. SAINT-JOLY, E. PELLETIER, L. PERSAUD, A. CROUCH AND C. ARBOUR (1984). A Composite Photocatalyst For Oxidation Of Sulfur Dioxide. Studies in Surface Science and Catalysis. S. Kaliaguine and A. Mahay, Elsevier. **Volume 19**: 291-296.

LARSEN, T. A., J. LIENERT, A. JOSS AND H. SIEGRIST (2004). "How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment." J Biotechnol **113**(1-3): 295-304.

LI, Q., P. WU AND J. KU SHANG (2009). Chapter 2 - Nanostructured Visible-Light Photocatalysts for Water Purification. Nanotechnology Applications for Clean Water. S. Nora, D. Mamadou, D. Jeremiah et al. Boston, William Andrew Publishing: 17-37.

LIN, S. H. AND C. L. LAI (2000). "Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds." Water Research **34**(3): 763-772.

MATOS, J., J. LAINE AND J. M. HERRMANN (1998). "Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon." Applied Catalysis B: Environmental **18**(3-4): 281-291.

MATOS, J., J. LAINE AND J. M. HERRMANN (2001). "Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania." Journal of Catalysis **200**(1): 10-20.

MENDIVE, C. B. AND D. W. BAHNEMANN (2011). Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). K. H. J. B. Editors-in-Chief: , W. C. Robert, C. F. Merton et al. Oxford, Elsevier: 1-5.

MOMPELAT, S., B. LE BOT AND O. THOMAS (2009). "Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water." Environment International **35**(5): 803-814.

MORENO-CASTILLA, C. (2004). "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials." Carbon **42**(1): 83-94.

OCAMPO-PÉREZ, R., J. RIVERA-UTRILLA, C. GÓMEZ-PACHECO, M. SÁNCHEZ-POLO AND J. J. LÓPEZ-PEÑALVER (2012). "Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase." Chemical Engineering Journal **213**(0): 88-96.

OHTANI, B. (2011). Chapter 10 - Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. Advances in Inorganic Chemistry. E. Rudi van and S. Gra yna, Academic Press. **Volume 63**: 395-430.

ONISHI, T. (2012). Chapter 2 - Quantum Chemistry in Functional Inorganic Materials. Advances in Quantum Chemistry. R. S. John and J. B. Erkki, Academic Press. **Volume 64**: 31-81.

ORTIZ DE GARCÍA, S., G. PINTO PINTO, P. GARCÍA ENCINA AND R. IRUSTA MATA (2013). "Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain." Science of The Total Environment **444**(0): 451-465.

PAL, A., K. Y. H. GIN, A. Y. C. LIN AND M. REINHARD (2010). "Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects." Science of the Total Environment **408**(24): 6062-6069.

PETROVIC, M., M. D. HERNANDO, M. S. DIAZ-CRUZ AND D. BARCELO (2005). "Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review." J Chromatogr A **1067**(1-2): 1-14.

QU, X., J. ZHENG AND Y. ZHANG (2007). "Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor." Journal of Colloid and Interface Science **309**(2): 429-434.

RIVERA-UTRILLA, J., J. MÉNDEZ-DÍAZ, M. SÁNCHEZ-POLO, M. A. FERRO-GARCÍA AND I. BAUTISTA-TOLEDO (2006). "Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O₃ and O₃/H₂O₂." Water Research **40**(8): 1717-1725.

RIVERA-UTRILLA, J., G. PRADOS-JOYA, M. SANCHEZ-POLO, M. A. FERRO-GARCÍA AND I. BAUTISTA-TOLEDO (2009). "Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon." J Hazard Mater **170**(1): 298-305.

RIVERA-UTRILLA, J. AND M. SÁNCHEZ-POLO (2002). "Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase." Applied Catalysis B: Environmental **39**(4): 319-329.

RIVERA-UTRILLA, J. AND M. SÁNCHEZ-POLO (2002). "The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons." Carbon **40**(14): 2685-2691.

RIVERA-UTRILLA, J., M. SÁNCHEZ-POLO, M. M. ABDEL DAIEM AND R. OCAMPO-PÉREZ (2012). "Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system." Applied Catalysis B: Environmental **126**: 100-107.

RIVERA-UTRILLA, J., M. SÁNCHEZ-POLO, V. GÓMEZ-SERRANO, P. M. ÁLVAREZ, M. C. M. ALVIM-FERRAZ AND J. M. DIAS (2011). "Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview." Journal of Hazardous Materials **187**(1-3): 1-23.

RIVERA-UTRILLA, J., M. SANCHEZ-POLO, M. A. MONDACA AND C. A. ZAROR (2002). "Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **77**(8): 883-890.

RIVERA-UTRILLA, J., M. SÁNCHEZ-POLO, G. PRADOS-JOYA, M. A. FERRO-GARCÍA AND I. BAUTISTA-TOLEDO (2010). "Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime." Journal of Hazardous Materials **174**(1-3): 880-886.

SÁNCHEZ-POLO, M. AND J. RIVERA-UTRILLA (2003). "Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone." Carbon **41**(2): 303-307.

SÁNCHEZ-POLO, M., J. RIVERA-UTRILLA, G. PRADOS-JOYA, M. A. FERRO-GARCÍA AND I. BAUTISTA-TOLEDO (2008). "Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system." Water Research **42**(15): 4163-4171.

SÁNCHEZ-POLO, M., J. RIVERA-UTRILLA AND U. VON GUNTEN (2006). "Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions." Water Research **40**(18): 3375-3384.

SÁNCHEZ-POLO, M., E. SALHI, J. RIVERA-UTRILLA AND U. VON GUNTEN (2006). "Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes." Ozone-Science & Engineering **28**: 237-245.

SEBASTIAN, M. T. (2008). Chapter Six - ABO₃ Type Perovskites. Dielectric Materials for Wireless Communication. Amsterdam, Elsevier: 161-203.

SERPONE, N. AND R. F. KHAIRUTDINOV (1997). Application of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants. Studies in Surface Science and Catalysis. V. K. Prashant and M. Dan, Elsevier. **Volume 103**: 417-444.

SHAN, A. Y., T. I. M. GHAZI AND S. A. RASHID (2010). "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review." Applied Catalysis A: General **389**(1-2): 1-8.

SIMAZAKI, D., J. FUJIWARA, S. MANABE, M. MATSUDA, M. ASAMI AND S. KUNIKANE (2008). "Removal of selected pharmaceuticals by chlorination, coagulation-sedimentation and powdered activated carbon treatment." Water Sci Technol **58**(5): 1129-1135.

SNYDER, S. A., S. ADHAM, A. M. REDDING, F. S. CANNON, J. DECAROLIS, J. OPPENHEIMER, E. C. WERT AND Y. YOON (2007). "Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals." Desalination **202**(1-3): 156-181.

STOECKLI, F. (1995). "Porosity in Carbons. Characterization and Applications." Ed. Arnol. London.

TRENHOLM, R. A., B. J. VANDERFORD, J. C. HOLADY, D. J. REXING AND S. A. SNYDER (2006). "Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry." Chemosphere **65**(11): 1990-1998.

VALDÉS, H. AND C. A. ZAROR (2006). "Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach." Chemosphere **65**(7): 1131-1136.

VELASCO, L. F., I. M. FONSECA, J. B. PARRA, J. C. LIMA AND C. O. ANIA (2012). "Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation." Carbon **50**(1): 249-258.

VELASCO, L. F., V. MAURINO, E. LAURENTI, I. M. FONSECA, J. C. LIMA AND C. O. ANIA (2013). "Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study." Applied Catalysis A: General **452**(0): 1-8.

VELO-GALA, I., J. J. LÓPEZ-PEÑALVER, M. SÁNCHEZ-POLO AND J. RIVERA-UTRILLA (2013). "Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase." Applied Catalysis B: Environmental **142-143**(0): 694-704.

VELO GALA, I. (2013). Nuevos tratamientos de aguas mediante tecnologías integradas basadas en el uso de procesos avanzados de oxidación/reducción y carbón activado Universidad de Granada.

VOUDRIAS, E. A., R. A. LARSON AND V. L. SNOEYINK (1987). "Importance of surface free radicals in the reactivity of granular activated carbon under water treatment conditions." Carbon **25**(4): 503-515.

YU, Z., S. PELDSZUS AND P. M. HUCK (2008). "Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound-Naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon." Water Res **42**(12): 2873-2882.

ZAROR, C., V. CARRASCO, L. PÉREZ, G. SOTO, M. A. MONDACA AND H. MANSILLA (2001). "Kinetics and toxicity of direct reaction between ozone and 1,2-dihydrobenzene in dilute aqueous solution." Water Science and Technology **43**(2): 321-326.

ZAROR, C. A. (1997). "Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **70**(1): 21-28.