



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Métodos de remoción y degradación de antibióticos
en medio acuoso”**

TESINA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CRUZ EDUARDO HERRERA CORONA

DIRECTOR:

Dr. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA

DIRECTOR ADJUNTO:

Dr. JUAN CARLOS SÁNCHEZ MEZA



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

mayo de 2013



Toluca, México, 17 de mayo de 2013

P. I. Q. CRUZ EDUARDO HERRERA CORONA
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESINA**, estará formado por:

Dra. THELMA BEATRIZ PAVÓN SILVA
PRESIDENTE

Dr. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ
VOCAL

Dr. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA
SECRETARIO

Dra. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ
SUPLENTE

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"

M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ U. A. E. M.
DIRECTORA FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCION



C.c.p. Expediente
c.c.p. Archivo.





A mis padres

Por su interminable apoyo en todo momento de mi vida, por sus enseñanzas, consejos y su eterna paciencia y perdón ante mis constantes errores.

A mis hermanos pequeños

Por ser una fuente de inspiración y por su paciencia a mis momentos difíciles y de arrebatos siendo unas de las personas que más quiero en la vida.

A mi hermana Erika

Por ser fuente interminable de inspiración y superación, por enseñarme el camino a seguir.

A mis profesores

Por brindarme una educación que más que enseñarme a ganarme la vida me han enseñado a vivirla.

Al Doctor Jorge Ramírez

Por su gran amistad y apoyo en la realización de este trabajo.

Gracias

Cruz Eduardo Herrera Corona



Lista de Abreviaturas

HPLC-UV	Cromatografía líquida de alta eficacia-luz ultra violeta
TOC	Grado de mineralización.
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno a los cinco días
COD	Demanda química de Oxígeno
LC-MS	Cromatografía de líquidos acoplado
UV	Luz ultra violeta
mL	Unidades de volumen, mililitros.
°C	Unidades de temperatura, grados centígrados.
g	Unidades de masa, gramos.
L	Unidades de volumen, Litros.
h	Unidades de tiempo, horas.
T	Temperatura.
Nm	Unidades de dimensión, nanómetro.
Mg	Unidades de masa, miligramos.
pH	Potencial de hidrógeno.
Min	Unidades de tiempo, minutos.
m ³	Unidades de volumen, metros cúbicos.
λ	Longitud de onda.
cm ²	Unidades de área, centímetros cuadrados.
E.D.A.R.	Estación depuradora de aguas residuales.
E.T.A.P.	Estación de tratamiento de agua potable.
POA	Procesos de oxidación avanzada.
P.T.A.R.	Planta de tratamiento de aguas residuales



Índice

Lista de abreviaturas.....	4
Índice.....	5
Resumen.....	6
Introducción.....	7
Capítulo I. Antecedentes.....	8
1.1 Clasificación de los antibióticos.....	8
1.2 Fuentes de Antibióticos en el Medio Ambiente.....	11
1.3 Aparición en el Medio Ambiente.....	12
Capítulo II Los procesos de Remediación- Una visión General.....	15
2.1 Los tratamientos Convencionales.....	15
2.2 Procesos de oxidación.....	17
2.2.1 La Cloración.....	17
2.2.2. Procesos de oxidación avanzada.....	19
2.2.2.1. El proceso de ozonólisis.	19
2.2.2.2. Fenton y foto-Fenton.	23
2.2.2.3. Fotólisis.	26
2.2.2.4. Fotocatálisis usando un Semiconductor.	28
2.2.2.5. Procesos electroquímicos.	30
2.3. Los procesos de adsorción.....	31
2.4. Procesos de membrana.....	34
2.4.1. Ósmosis inversa, nano y ultrafiltración.....	34
2.4.2. El intercambio de iones.....	36
2.5. Procesos combinados.....	37
Capítulo III. Resumen de los procesos de eliminación/ degradación aplicados en el tratamiento de los antibióticos.....	39
3.1 Aminoglucósidos.....	39
3.2 Antraciclinas.....	40
3.3 β -Lactámicos.....	41
3.4 Glicopéptidos.....	47
3.5 Imidazoles.....	48
3.6 Lincosamidas.....	50
3.7 Macrólidos.....	52
3.8 Quinolonas.....	54
3.9 Derivados de Quinoxalina	60
3.10 Sulfonamidas.....	62
3.11 Tetraciclinas.....	70
3.12 Otros antibióticos.....	74
Evaluación de las técnicas de remediación.....	77
Conclusiones.....	77
Bibliografía.....	79



RESUMEN

En los últimos años, los antibióticos han sido considerados contaminantes emergentes debido a su aporte continuo y su persistente aparición en los ecosistemas acuáticos siempre en bajas concentraciones. Estos contaminantes se han detectado en todos los cuerpos acuáticos del mundo, lo que indica su eliminación inefectiva del agua y aguas residuales utilizando métodos de tratamiento convencionales. Para evitar esta contaminación, varios procesos han sido estudiados para degradar o remover estos antibióticos. Esta revisión presenta el estado actual del conocimiento sobre las fuentes de entrada, presencia y sobre todo los procesos de degradación y eliminación aplicados a esta clase específica de microcontaminantes; los antibióticos. En este trabajo, diferentes técnicas de remediación fueron evaluadas y comparadas, como las técnicas convencionales (procesos biológicos, filtración, coagulación, floculación y sedimentación), los procesos de oxidación avanzada (POA), adsorción, los procesos de membrana y los métodos combinados. En este estudio, se encontró que la ozonización, Fenton / foto-Fenton y la fotocatalisis con semiconductores fueron los métodos más probados. Los procesos combinados parecen ser la mejor solución para el tratamiento de efluentes que contienen antibióticos, especialmente aquellos que usan energías renovables y biomateriales.



INTRODUCCIÓN

La presencia de compuestos farmacéuticos, como lo son los antibióticos, en el ecosistema ha sido conocida desde hace al menos 30 años. Sin embargo, no fue sino hasta mediados de 1990, cuando el uso de estos compuestos fue generalizada y se han desarrollado nuevas tecnologías de análisis, tanto que su presencia se convirtió en una preocupación creciente (*Lissemore et al, 2006; Hernando et al, 2006; Bound y Voulvoulis, 2006*). Residuos de antibióticos de uso humano y veterinario se detectaron en una multiplicidad de matrices acuosas (*Ternes, 1998; Hirsch et al, 1999; Lindsey et al, 2001; Sacher et al, 2001; Díaz-Cruz et al, 2003; Jacobsen et al, 2004; Batt et al, 2006; Brown et al, 2006; Cha et al, 2006; Kim y Carlson, 2006; Díaz-Cruz y Barceló, 2007; Bailón-Pérez et al, 2008; Feitosa -Felizzola y Quirón, de 2009; Minh et al, 2009; Mompelat et al, 2009*). La introducción de estos compuestos en el medio ambiente a través de fuentes antropogénicas puede constituir un riesgo potencial para los organismos acuáticos y terrestres. Aunque en la actualidad en niveles bajos, los antibióticos pueden provocar resistencia en las poblaciones de bacterias, por lo que, en un futuro próximo, estos antibióticos serán ineficaces en el tratamiento de varias enfermedades (*Schwartz et al, 2003, 2006; Baquero et al, 2008; Rosenblatt-Farrel, 2009; Martínez, 2009*).

Se han revisado artículos acerca de la contaminación y los efectos de antibióticos en el medio ambiente (*Kemper, 2008; Kümmerer, 2009*) y sobre las metodologías analíticas para la determinación de este tipo de compuestos en medio acuoso (*Petrovic et al, 2005; Hao et al., 2007*). Se han estudiado varios procesos para evitar la contaminación con antibióticos de los medios acuosos. Se publicaron cuatro artículos de revisión sobre las tecnologías de oxidación para la eliminación de productos farmacéuticos (*Ikehata et al, 2006; Esplugas et al, 2007; Sharma, 2008; Klavarioti et al, 2009*), así como una revisión general de los antibióticos en el medio ambiente acuático, que se refiere a las posibles metodologías de eliminación (*Kümmerer, 2009*). Sin embargo, no se ha encontrado un artículo que revise la relación de los diferentes tipos de metodologías para la eliminación de antibióticos, es por eso que este trabajo tiene como objetivo revisar, evaluar y comparar los diferentes procesos que se desarrollan para la degradación y la eliminación de los antibióticos en los medios acuosos.



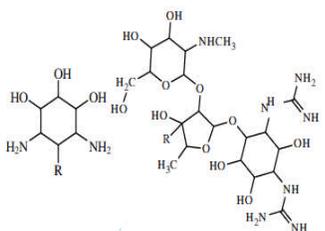
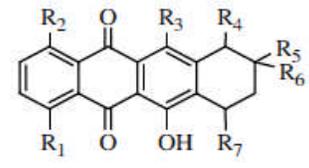
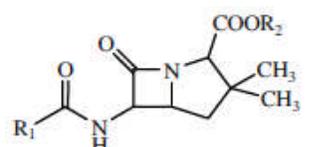
Capítulo I

ANTECEDENTES

1.1 Clasificación de los antibióticos

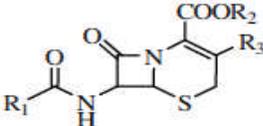
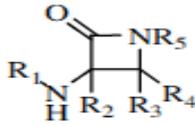
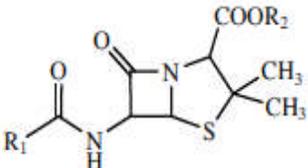
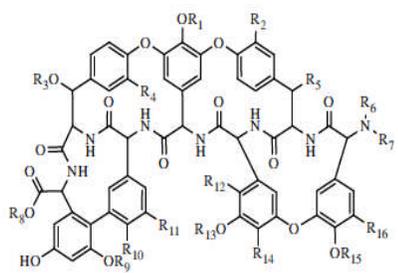
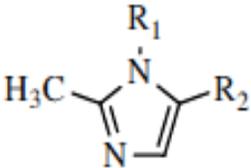
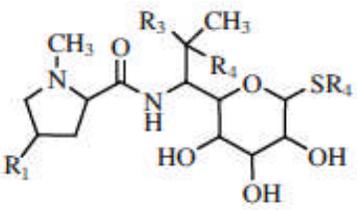
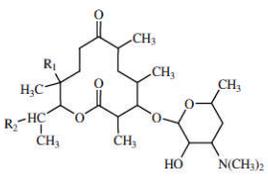
Tradicionalmente los antibióticos se definen como compuestos químicos que erradican o inhiben el crecimiento de otros microorganismos (Marzo y Bo, 1998). Sin embargo, el término "antibiótico" se ha ampliado a compuestos antibacterianos, antivirales, antifúngicos y antitumorales. La mayoría de estas sustancias tienen un origen microbiano, pero pueden ser también semisintéticas o sintéticas totalmente. Los antibióticos se pueden dividir en varias clases, de acuerdo a diferentes criterios: espectro, mecanismo de acción o de la estructura química. En la Tabla 1.1 se presentan las principales clases de antibióticos, de acuerdo a su estructura química (Marzo y Bo, 1998; Bannister, 2000; Lindner et al, 2000; McGregor, 2000; Ponsford, 2000; Roberts, 2000; Southgate y Osborne, 2000; Cavalleri y Parenti, 2001; Kirst, 2001; Mor, 2001; Kadow et al, 2002; Brimble, 2003; Weidner Wells y Macielag, 2003; Suma, 2004; Ohno et al, 2010). Esta clasificación se utilizará más adelante en la comparación de eficiencia de los métodos de eliminación / degradación.

Tabla 1.1 Principales clases de antibióticos

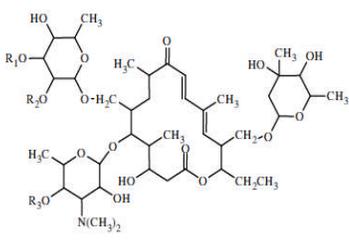
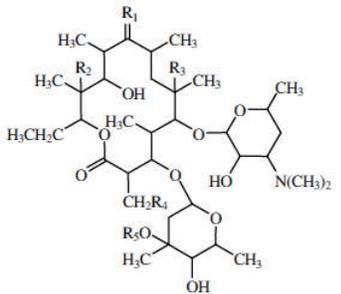
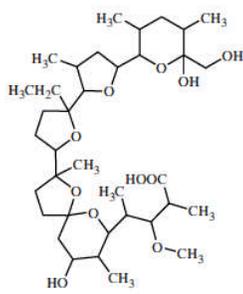
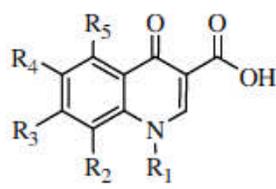
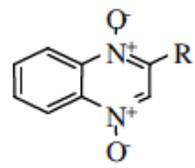
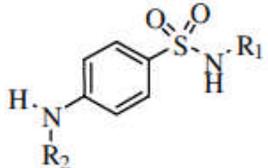
Clase	Estructura del Núcleo	
Aminoglicósidos	Consta de 2 o más azúcares amino unidos por un enlace glicosídico a un núcleo hexosa de la droga. La estructura de estos antibióticos se deriva de las moléculas de estos dos:	
Anthracyclinas β-Lactámicos	Ellos están estructuralmente glicosilada a tetraciclinas.	
Carbapenems	Ellos son estructuralmente muy similares a las penicilinas, pero el átomo de azufre de la estructura ha sido sustituido por un átomo de carbono.	



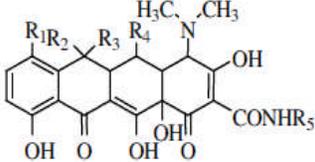
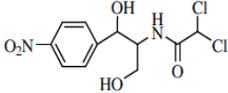
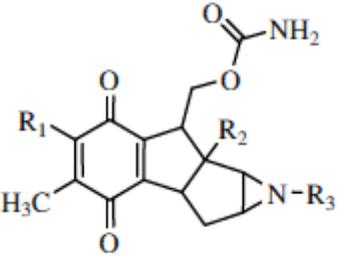
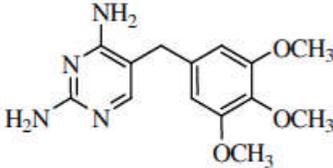
Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Cefalosporinas	Poseen un núcleo cefalina a los cuales 2 cadenas laterales están unidos: un esterifica el grupo carbamato (R1) y el otro está relacionado con el núcleo (R3).	
Monobactamicos	En estos compuestos, el anillo B-lactama está solo y no fusionado a otro anillo.	
Penicilinas	Consta de un anillo de tiazolidina conectado a un anillo beta-lactámico, a la que está unida una cadena lateral.	
Glicopéptidos	Están compuestos por restos de carbohidrato (glicanos) covalentemente unidos a las cadenas laterales de un aminoácido.	
Imidazoles	Son compuestos heterocíclicos de anillo di-insaturado con 2 átomos de nitrógeno en las posiciones no adyacentes. Si R2=NO2 de lo que es un compuesto nitroimidazol.	
Linconsamidas	Ellos son una pequeña familia de antibióticos que tienen estructuras de tipo carbohidrato.	
Macrolidos	Son altamente sustituidos por lactonas monocíclicas con 1 o más sacáridos glicosídicamente unidas a los grupos hidroxilo. Los anillos de lactona son generalmente 12, 14 o 16 eslabones.	



		
Poliéteres	Se caracterizan por múltiples tetrahidrofuranos y los anillos de tetrahidropirano conectados por puentes alifáticos, enlaces C-C. Otras características incluyen una función carboxilo libre, muchos grupos alquilo inferior, y una variedad de grupos funcionales de oxígeno.	
Polipéptidos	Son polímeros formados a partir de la vinculación de un α -aminoácidos.	
Quinolonas	Su estructura contiene 2 anillos fusionados con un ácido carboxílico y un grupo cetona. Si $R_4=F$, entonces es un compuesto fluoroquinolona.	
Derivado de quinoxalina	Su estructura contiene un anillo de benceno y un anillo de derivado de pirazina.	
Sulfonamidas	Se caracterizan por grupo sulfonilo conectado a un grupo amina.	



Tetraciclinas	Estos antibióticos contienen un esqueleto de anillo de octahidronaftacene, que consta de 4 anillos fusionados.	
Cloranfenicol	Contiene un resto nitrobencono conectado a un grupo propanol, así como un grupo amino derivado de ácido dicloroacético.	
Mitomicinas	Tienen una estructura química única, en el que 3 grupos funcionales diferentes e aziridina, carbamato y quinona están dispuestas alrededor de un pyrro [1,2-a] indole núcleo.	
Trimetoprima	Es un diaminopirimidina, un análogo estructural de la fracción de pteridina de ácido fólico.	

1.2 Fuentes de Antibióticos en el Medio Ambiente

En estos últimos años, el uso de antibióticos en medicina veterinaria y humana fue generalizado (el consumo anual es de 100,000-200,000 toneladas) y, en consecuencia, la posibilidad de contaminación del agua con estos compuestos aumento (*Xu et al., 2007*). Como se mencionó anteriormente, los antibióticos de uso humano y veterinario se han detectado en diferentes medios acuosos. Estos contaminantes son continuamente vertidos en el medio natural como compuestos de origen metabólico o productos de degradación o de ambas formas de la diversidad de las fuentes de entrada como se muestra en la figura. 1.1

Cuando el estiércol se dispersa en los campos como fertilizante, puede contaminar el suelo y por lo tanto aguas superficiales y subterráneas a través de la lixiviación (*Kemper, 2008; Farré et al, 2008;.. Díaz-Cruz et al, 2003*). De manera similar, los antibióticos de uso humano se introducen en el ambiente a través de la excreción (orina y heces), entrando en la red de alcantarillado y



llegando a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR). La mayoría de las PTAR no están diseñadas para eliminar los microcontaminantes altamente polares, como los antibióticos (Xu et al., 2007). Por lo tanto, pueden ser transportados a las aguas superficiales y subterráneas después de la lixiviación. En última instancia, las aguas superficiales contaminadas pueden entrar en las plantas de tratamiento de agua potable (PTAP), que tampoco están preparadas para eliminar estos compuestos, llegando a las aguas de los sistemas de distribución. El lodo producido en PTAR se aplica en la fertilización del suelo y puede causar los mismos problemas que el uso de estiércol, como se explicó anteriormente. Otra fuente de contaminación importante es la liberación directa de los antibióticos de uso veterinario a través de la aplicación en la acuicultura. La eliminación inadecuada de los medicamentos no utilizados o caducados, que se vierten directamente en la red de aguas residuales o depositados en los vertederos, además de los vertidos de las industrias farmacéuticas se puede considerar como puntos importantes de la contaminación (Mompelat et al., 2009; Díaz-Cruz et al, 2003).

1.3 Aparición en el Medio Ambiente

En los últimos años, ha sido investigada la presencia de antibióticos en medios ambientales. En realidad, el primer caso de contaminación del agua (aguas superficiales) por el uso de antibióticos fue en Inglaterra en 1982, cuando Watts et al. Detectó macrólidos, tetraciclinas y sulfamidas en un río en concentraciones de 1 µg / L (Sarmah et al., 2006). Después de este caso, se realizaron varios estudios sobre la presencia de residuos de antibióticos en los ecosistemas acuáticos: las aguas superficiales (Constanzo et al, 2005; Ferdig et al, 2005; Brown et al, 2006; Cha et al, 2006;... Kim y Carlson, 2006; Xu et al., 2007; Smith et al, 2007;. Tamtam et al, 2008;. Feitosa-Felizzola y Quirón, de 2009;. Watkinson et al, 2009), las aguas subterráneas (Sacher et al, 2001;. Batt et al, 2006;. Xu et al, 2007), Aguas de mar (Xu et al, 2007;... Minh et al, 2009), de agua potable (Watkinson et al, 2009;.. Yiruhan et al, 2010), los efluentes de las PTAR (McArdell et al. 2003; Ferdig et al, 2005;. Brown et al, 2006;. Cha et al, 2006;. Seifrtová et al, 2008;. Watkinson et al, 2009;. Minh. et al, 2009) y las aguas negras del hospital (Kümmerer, 2001; Lindberg et al, 2004;. Ferdig et al, 2005;. Brown et al, 2006;. Batt et al, 2007;. Seifrtová et al, 2008;. Watkinson et al, 2009). Los antibióticos también se han detectado en matrices sólidas y biosólidas (Jacobsen et al, 2004;. Ferdig et al, 2005;. Pei et al, 2006;. Kim y Carlson, 2006; Kinney et al, 2006;. Jones-Lepp y Stevens , 2007; Feitosa-Felizzola y Quirón, 2009).



Por lo general, los antibióticos son detectados en la gama más alta $\mu\text{g/L}$ en los efluentes hospitalarios, menor $\mu\text{g/L}$ en las aguas residuales municipales y ng/L en la superficie, el mar y las aguas subterráneas. (Kümmerer, 2009).

Los análisis de suelo también han revelado la presencia de residuos de antibióticos en esta matriz hace varios meses, a raíz de la aplicación de estiércol o los lodos como fertilizantes. Los resultados positivos de estos residuos también han sido reportados en los vegetales y los cereales, tales como zanahorias, lechugas, cebollas verdes, coles, pepinos y maíz (Migliore et al, 2003;. Kumar et al, 2005;. Boxall et al, 2006;. Grote et al, 2007;. Dolliver et al, 2007;. Shenker et al, 2011).

La acumulación y la persistencia de los antibióticos en el medio ambiente puede producir efectos nocivos, ya sea en los ecosistemas acuáticos o terrestres, en niveles de baja concentración, en el que se detectan (ng/L a $\mu\text{g/L}$ para los medios acuosos y bajos o nivel medio de $\mu\text{g/kg}$ para los sedimentos). El uso extensivo e indiscriminado de estos compuestos en la medicina humana y veterinaria y su incorporación constante en los medios ambientales podrían explicar la bioacumulación y la pseudo-persistencia. La naturaleza altamente polar y no volátil de la mayoría de los antibióticos detiene el escape de estas matrices (Hernando et al., 2006). Las propiedades físico-químicas de estos antibióticos (por ejemplo, estructura molecular, tamaño y forma, la solubilidad y la hidrofobia) definirá su distribución en los medios ambientales (sólidos o agua) (Kemper, 2008). Además de estos hechos, se sospecha que son responsables de la producción de microorganismos resistentes, causando graves problemas a la salud pública, como, las dificultades en el tratamiento de patologías y el desequilibrio de los ecosistemas microbianos (Bailón-Pérez et al., 2008).

Hasta ahora, los límites legales se han establecido para los antibióticos en los alimentos (4-1500 $\mu\text{g/kg}$ para la leche y 25-6000 $\mu\text{g/ kg}$ para los otros alimentos de origen animal, pero no hay una legislación que aplique a los medios acuosos.

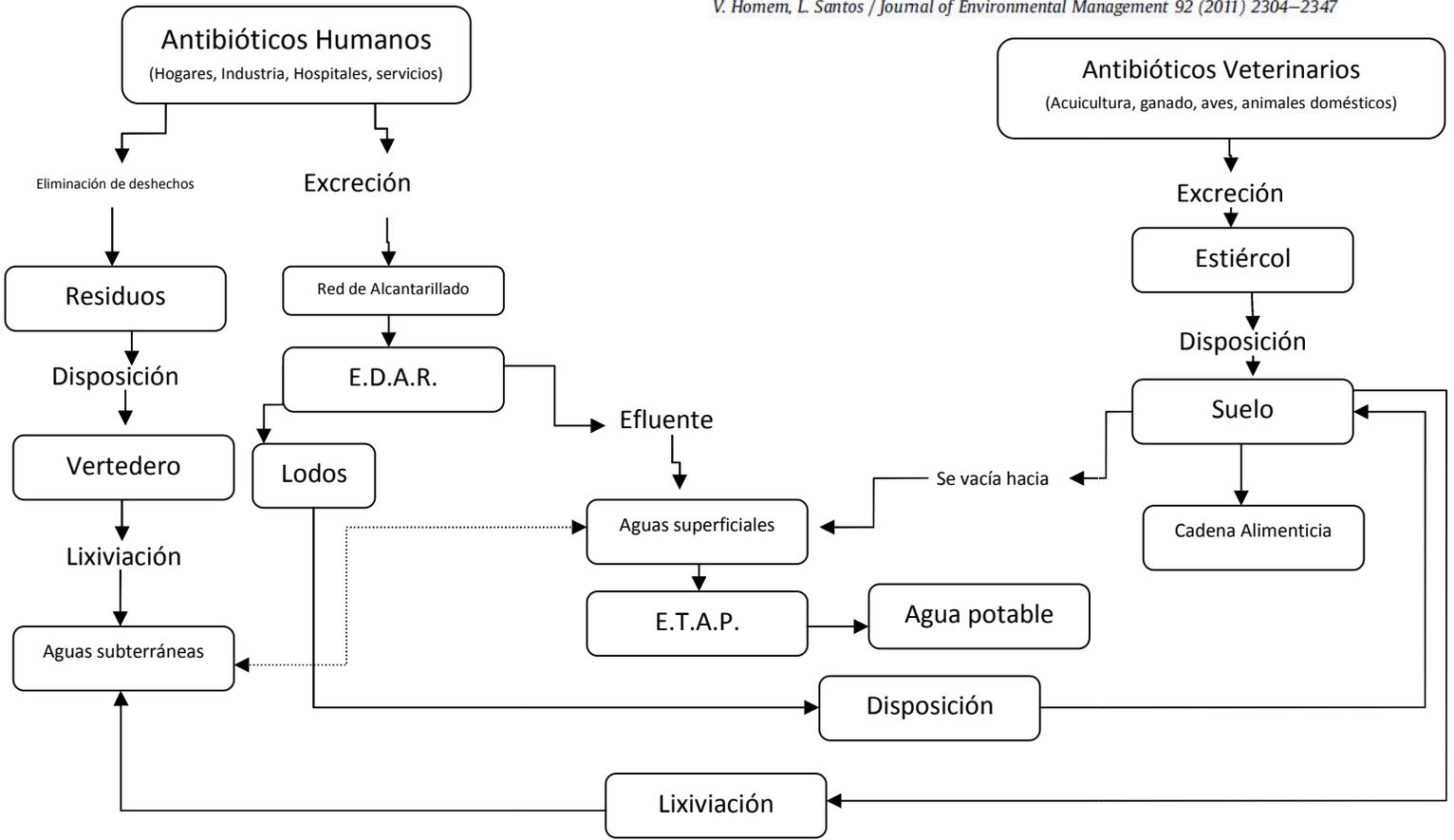


Figura 1.1 Origen y principal vía de contaminación de antibióticos humanos y veterinarios.



Capítulo II

Los procesos de Remediación- Una visión General

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de las PTAR convencionales o PTAP no están diseñadas para el tratamiento de aguas residuales que contengan contaminantes altamente polares (Xu et al., 2007). Por lo tanto, se deben alcanzar soluciones prácticas y económicas con el fin de reducir las cantidades diarias de antibióticos vertidas en el medio.

Se pueden emplear una amplia gama de productos químicos y físicos, metodologías para la eliminación de compuestos orgánicos, por ejemplo, oxidación química y la biodegradación (métodos destructivos), la adsorción, la extracción de líquido y técnicas de membrana (procesos no destructivos). Los diferentes métodos pueden ser elegidos dependiendo de la concentración de contaminantes en el efluente y el costo del proceso.

2.1 Los tratamientos Convencionales

Los procesos biológicos, la filtración y coagulación / floculación / sedimentación son los más utilizados en las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales (*Adams et al, 2002; Göbel y cols, 2007;.. Stackelberg et al, 2007; Vieno et al, 2007;. Arikán , 2008*).

- En los sistemas biológicos, la tecnología de lodos activados se utiliza ampliamente, sobre todo en tratamiento de los efluentes industriales. El método consiste en la degradación de compuestos orgánicos en los tanques de lodos activados, con los sistemas aeróbicos o anaeróbicos, por vigilancia continua de temperatura y de la demanda química de oxígeno (DQO). La alta toxicidad de muchos contaminantes impide la aplicación de este proceso en los efluentes con una concentración de contaminantes alta, ya que son tóxicos para los microorganismos (*Britto y Rangel, 2008*). Sin embargo, esta metodología se puede aplicar a grandes velocidades de flujo de efluentes. (*Eckenfelder, 2000*).
- La filtración es la eliminación de los sólidos, la materia suspendida especialmente, haciendo pasar el agua residual a través de un medio granular (arena, carbón, tierra de diatomeas, carbón activado granular). Las partículas pueden ser eliminados por intersticial tensión, pero las partículas más pequeñas deben ser transportadas a las superficies de los medios de sorción, donde un mecanismo de fijación, tales como la atracción electrostática, enlace químico o adsorción retiene las partículas (*Eckenfelder, 2007*). Este



proceso tiene la desventaja de no degradar el contaminante, pero su concentración en la fase sólida, genera un nuevo residuo.

- Coagulación/ floculación/ sedimentación emplean productos químicos para mejorar la sedimentación de sólidos, los contaminantes forman coloides y posteriormente se sedimentan. Los productos químicos más utilizados son de cal, el alumbre, sales de hierro y polímeros (*Eckenfelder, 2007*). Estas técnicas requieren un tratamiento posterior para eliminar los contaminantes (en una forma coagulada) de los efluentes.

Durante los últimos diez años, varias técnicas convencionales han sido probadas en la eliminación de antibióticos a partir de medios ambientales. Cuando la toxicidad de los contaminantes contra los microorganismos utilizados en los sistemas biológicos es muy baja, los métodos biológicos siguen siendo el mejor enfoque. *Chelliapan et al. (2006)* y *Arikan (2008)* estudiaron la aplicación de procesos anaerobios en la eliminación de las macrólidos y las tetraciclinas, respectivamente. En estos dos casos, una se obtuvo una reducción del 90% para los macrólidos y el 75% de las tetraciclinas. Como se ha mencionado anteriormente, esta eliminación no siempre ocurre. *Göbel y cols. (2007)* probaron el tradicional tratamiento primario y secundario usándolos en WWTPs en los medios que contienen macrólidos, sulfamidas y trimetoprima. En este caso se verificaron ligeras eliminaciones (aprox 20%). *Adams et al. (2002)*, *Stackelberg et al. (2007)* y *Vieno et al. (2007)* investigaron la eficacia de algunos de los métodos físico-químicos, tales como clarificación, coagulación / floculación / sedimentación y filtración. Se aplicaron a los macrólidos, sulfonamidas, quinolonas, derivados de quinoxalina y trimetoprima, resultando en el traslado de baja remoción (eliminación máxima de aproximadamente 30%).

Debido a las bajas eficiencias de estas metodologías y algunas veces la imposibilidad de su uso, han surgido nuevas alternativas.



2.2 Procesos de oxidación

2.2.1 La Cloración

Debido a su bajo costo de gas cloro, hipoclorito se han aplicado con frecuencia en la desinfección de las plantas de tratamiento de agua. Ellos se utilizan actualmente como un post-tratamiento, con el fin de mantener un nivel de desinfectante residual en los sistemas de distribución (Acero et al., 2010). Sin embargo, algunos estudios también refieren la oxidación química con especies de cloro en el tratamiento de aguas residuales. La aplicación de esta técnica para el tratamiento de agua que contiene contaminantes farmacéuticos antes de la aplicación de tratamientos biológicos ha sido empleada con el fin de oxidar a los compuestos fácilmente biodegradables y menos tóxicos.

Para las especies cloradas, el hipoclorito tiene el mayor potencial de oxidación estándar ($E^0 = 1.48$ V), seguido por el cloro en fase gaseosa ($E^0 = 1.36$ V) y dióxido de cloro ($E^0 = 0.95$ V) (Sharma, 2008). El cloro en fase gaseosa se hidroliza en agua según la reacción:



El ácido hipocloroso (HOCl) es un ácido débil que se disocia en soluciones acuosas en hipoclorito (ClO^-) y H^+ . Para $pH > 4$, Cl_2 la hidrólisis es casi total y el ácido hipocloroso y el hipoclorito por consiguiente, son las principales especies de cloro (Acero et al., 2010). Sin embargo, entre las diferentes especies de cloro acuosas, el ácido hipocloroso es la principal forma reactiva en tratamiento del agua. Debido a su poder oxidante y su estructura química, el ácido hipocloroso puede reaccionar con compuestos orgánicos a través de reacciones de oxidación, reacciones de adición a enlaces insaturados o una reacción de sustitución electrófila (DeBorde y Gunten von, 2008). De hecho, esta especie reacciona con los anillos aromáticos, aminas neutras y dobles enlaces, produciendo compuestos orgánico-halogenados, algunos de ellos con actividad carcinogénica potencialmente peligrosa (trihalometanos y ácidos haloacéticos) (Acero et al, 2010;.. Navalón et al, 2008).

El dióxido de cloro se ha usado como una alternativa para otras especies de cloruros debido a que en su reacción con compuestos orgánicos que no forman trihalometanos. Además de eso, es más selectivo que los otros oxidantes y reacciona con microcontaminantes a través de una reacción de intercambio de electrones - reacción radical (Navalón y cols, 2008.). Es un radical libre estable que



no reacciona con anillos aromáticos, hidrocarburos, hidratos de carbono y las moléculas que contienen aminas primarias y secundarias, aldehídos y cetonas. Sin embargo, reacciona con moléculas que contienen compuestos fenólicos y grupos amino terciarios (Huber et al, 2005a, b; Sharma, 2008).

Se han encontrado pocos artículos de la degradación de los antibióticos con esta técnica. *Navalón y col. (2008)* estudiaron la oxidación de tres β -lactámicos (amoxicilina, cefadroxilo y penicilina G) con dióxido de cloro. Llegaron a la conclusión de que la penicilina reacciona lentamente con ClO_2 , mientras que la amoxicilina y cefadroxilo son altamente reactivos (ambos tienen un grupo fenólico). Los autores también estudiaron la influencia de ClO_2 la dosis y el pH en el proceso. Llegaron a la conclusión de que el ClO_2 reacciona estequiométricamente con estos antibióticos y la influencia del pH se relaciona directamente con la estructura del compuesto (por ejemplo, la reactividad del dióxido de cloro a la penicilina se ha mejorado con la disminución del pH, mientras que para la amoxicilina y el cefadroxilo ocurrió una situación contraria). Se alcanzó una degradación total después de 2 h para la penicilina y 1 min para los otros compuestos. A pesar de que se ha detectado la degradación de los metabolitos, su toxicidad no se discutió.

Adams et al. (2002) también estudió la degradación de la sulfonamida amidas, trimetoprima y carbadox en un nivel de concentración de $50\mu\text{g L}^{-1}$ con $1,0\text{ mgL}^{-1}$ de Cl_2 . También concluyeron que la oxidación con cloro fue efectiva en la eliminación de los antibióticos estudiados (> 90%). Sin embargo, se verificó que la materia orgánica natural se influenció por el proceso de oxidación, la comparación de las velocidades de reacción en el río y el agua destilada. Las velocidades de reacción más lentos en el agua del río sugirió que la materia orgánica compleja o de otra manera puede interactuar con los compuestos estudiados, lo que reduce la reactividad. Los autores también detectan la formación de subproductos clorados, que deberían tener mayor toxicidad que los compuestos originales. Una conclusión similar se obtuvo por Stackelberg et al. (2007), que estudió la degradación de los macrólidos y las sulfonamidas, con NaClO .

De la investigación bibliográfica hecha, los autores concluyen que esta técnica parece ser eficiente en la degradación de los antibióticos presentes en las matrices con bajas cargas de materia orgánica, tales como agua potable. Además, las tasas de degradación son también influencia por el pH. Esta técnica ha sido sustituida por procesos de oxidación avanzada con el fin de evitar la formación de especies halogenados, que son potencialmente carcinógenos.



2.2.2. Procesos de oxidación avanzada

La naturaleza refractaria de los efluentes que contienen residuos de antibióticos interfiere en la eliminación de estos compuestos por tratamientos biológicos tradicionales. En estos casos, una alternativa es la aplicación de procesos de oxidación avanzada (AOPs).

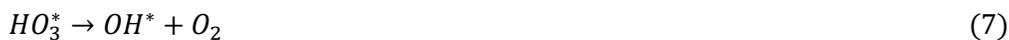
AOPs son los métodos de oxidación basados en la generación de radicales intermedios, los radicales hidroxilo (OH), que son extremadamente reactivos y menos selectivos que otros oxidantes (por ejemplo, el cloro, el ozono molecular). Su potencial de oxidación estándar ($E^0=2.8$ V) es mayor que los oxidantes convencionales, que les hace extremadamente eficaces en la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos (Hernández et al, 2002. Bautitz y Nogueira, 2007). Estos radicales se producen con agentes oxidantes como el ozono (O_3) o el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), a menudo en combinación con catalizadores metálicos o semiconductores y/o rayos ultravioletas. En estos procesos, se espera que los compuestos orgánicos se oxidan en especies menos refractarias (menos tóxicas y más biodegradables) o incluso mineralización a CO_2 y H_2O . A veces, los metabolitos producidos son potencialmente más peligrosos que el compuesto original (Dantas et al., 2008).

Ejemplos de AOPs incluyen ozonización, Fenton, foto-Fenton, la fotólisis, la fotocatalisis de semiconductores y procesos electroquímicos.

2.2.2.1. El proceso de ozonólisis.

El ozono es un oxidante fuerte ($E^0=2.07$ V), capaz de actuar directa o indirectamente. Para una oxidación directa con ozono molecular (en este caso, esto no es un método AOP), se requiere que los compuestos de estudio tengan enlaces carbono-carbono dobles, bonos aromáticos o átomos de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre (Ikehata et al, 2006), ya que sólo reacciona selectivamente con las moléculas de nucleofílicas (Stockinger et al., 1995). De lo contrario, la descomposición del ozono en agua para formar radicales hidroxilo se produce a través del siguiente mecanismo (Andreozzi et al, 1999.), Donde los iones de hidróxido inician la reacción:





De acuerdo con las reacciones (2) y (3) el inicio de la descomposición del ozono puede ser artificialmente acelerado por el aumento del valor del pH.

La reacción (8) es un proceso rápido y juega un papel importante en aguas con bajo contenido de carbono orgánico disuelto y alcalinidad (Gunten, 2003), ya que puede reducir la capacidad de oxidación del sistema:



Esta técnica tiene la ventaja de que se aplica cuando el grado de flujo y/o composición de los efluentes son fluctuantes. Sin embargo, el elevado costo de equipo y mantenimiento, así como la energía necesaria para abastecer el proceso, constituye algunas de las desventajas. Limitaciones en la transferencia de masa son también un factor relevante a considerar en el proceso de oxidación con ozono. Estos sistemas requieren la transferencia de moléculas de ozono de la fase gaseosa a la fase líquida, donde se produce el ataque a las moléculas orgánicas. En muchos casos, la tasa de consumo de ozono por unidad de volumen puede ser tan alta que la transferencia de masa es el paso limitante, reduciendo la eficiencia del proceso y el aumento de los costos de explotación (Britto y Rangel, 2008). Además, el rendimiento de ozonización se ve afectada por la presencia de materia orgánica, sólidos suspendidos, carbonato, bicarbonato e iones de cloro y también por el pH y la temperatura (Andreozzi et al, 1999; Gunten, 2003).

Varios estudios han sido desarrollados sobre la ozonización aplicada a las aguas contaminadas con antibióticos. Por ejemplo, Andreozzi y et al. (2005), Balcioglu y Ötker (2003), Arslan-Alaton et al. (2004), Cokgor et al. (2004) y Arslan-Alaton y Caglayan (2005, 2006) estudió la degradación de los β -lantánidos utilizando esta técnica. Llegaron a la conclusión que a pesar de la alta eficiencia de remoción que se logró (La remoción de DQO > 50%), el grado de mineralización fue baja ($\approx 20\%$), incluso para los tiempos de tratamiento prolongados. Todos los autores estudiaron la influencia del pH sobre el proceso. Todos concluyeron que las tasas de degradación aumentaron al aumentar



el pH, como consecuencia de la mejora de la tasa de descomposición de ozono en radicales libres, mejorando las velocidades de transferencia de masa. Este es un punto crítico en el proceso de ozonización. Si el valor del pH no está bien controlado, una disminución del pH durante el proceso puede ocasionar una acumulación de ácidos carboxílicos. Estos afectarán a la velocidad de reacción y su mecanismo así como las tasas de absorción de la capa de ozono.

El mismo estudio se realizó para otras clases de antibióticos, tales como lincosamidas (*Qiang et al, 2004*), Los macrólidos (*Ternes et al, 2003;.. Huber et al, 2003, 2005a, b; Lange et al, 2006;.. Lin et al, 2009*), quinolonas (*Balcioglu y Otker, 2003;.. De Witte et al, 2009*), sulfamidas (*Huber et al, 2003, 2005a, b;.. Ternes et al, 2003;.. Dantas et al. , 2008;.. Lin et al, 2009*) y tetraciclinas (*Li et al, 2008*). En general, se encontró que para todas estas clases estudiadas la degradación se obtuvo por encima de 76%, acompañado por una baja extracción de carbono orgánico total y un ligero aumento en la biodegradabilidad de los efluentes. Se obtuvieron menores degradaciones en los antibióticos β -lactámicos. Los resultados de la ecotoxicidad de los efluentes tratados no fue consensual. Algunos autores sugieren que los metabolitos producidos son menores inhibidores que el compuesto original (*Lange et al., 2006*), otros encuentran que la ecotoxicidad se mantiene prácticamente sin cambios (*Dantas et al., 2008*) y todavía hay autores que reportaron un aumento de la toxicidad en el efluente (*Li et al., 2008*). Por lo tanto, este es un problema que no se pueden generalizar y depende del compuesto que se oxida.

Con el fin de mejorar el rendimiento de este tipo de tratamiento es posible combinar la capa de ozono con peróxido de hidrógeno irradiación UV, o catalizadores. En el primer caso, la fotólisis de ozono en soluciones acuosas produce peróxido de hidrógeno directamente, que inicia la descomposición adicional de ozono residual en radicales hidroxilo por el siguiente mecanismo (*Hernández et al.2002*):



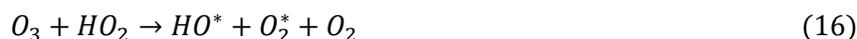


La escisión homolítica del peróxido de hidrógeno por la luz UV produce también radicales hidroxilo:

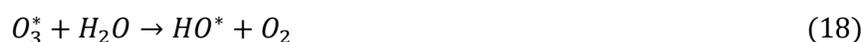


La luz UV utilizada en este proceso puede degradar algunos compuestos por fotólisis directa o pueden excitar las moléculas de los microcontaminantes haciéndolas más susceptibles al ataque de los radicales hidroxilo.

Otra posibilidad para mejorar el rendimiento de ozonización es la combinación de O_3 con H_2O_2 - perozonización. El mecanismo para la formación de radicales hidroxilo es similar a las presentadas por UV/ O_3 , pero en este caso, el peróxido de hidrógeno se añade a partir de una fuente externa. El mecanismo de reacción es descrita por *Hernández et al. (2002)*:



La producción de radicales hidroxilo por perozonización también puede producirse a través de reacciones (17) y (18):



Este proceso se puede utilizar en los efluentes turbios, que no se producen con el sistema anterior. Esta técnica se ha investigado en los últimos diez años. *Balcio ~ glu y Otker (2003)* estudiaron la degradación por perozonización de los beta-lactámicos y antibióticos quinolonas, concluyendo que perozonización no ha traído ninguna ventaja sobre la ozonización. Sin embargo, otros autores verificaron que la adición de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno aumentó la eficiencia de remoción (hasta un 15%) y de la biodegradabilidad de efluentes (*Arslan-Alaton y Caglayan, 2006*; *De Witte et al, 2009*), pero fue la ecotoxicidad no totalmente eliminado. Sin embargo, la adición de altas concentraciones de H_2O_2 no mejorará la eficacia del proceso, ya que puede actuar como un eliminador de radicales libres.

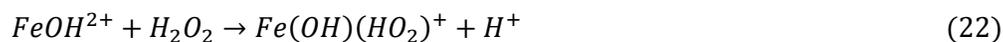


La Ozonización podría ser aplicada a las tasas de flujo fluctuantes y composiciones. Sin embargo, este proceso está limitado por cuestiones de transferencia de masa. Así, en comparación con otros métodos oxidantes, se requiere una mayor cantidad de oxidante para tratar la carga contaminante del mismo. Los resultados obtenidos en diversos estudios demuestran que, aunque se consiguen altas eficiencias de degradación, el grado de mineralización es bajo y la ecotoxicidad de los efluentes se mantiene o aumentan. Además, esta metodología es extremadamente dependiente del pH, lo que requiere un control sobre el rango de trabajo. Por estas razones y debido al alto costo de los equipos y la energía necesaria para abastecer el proceso, esta metodología no parece ser adecuada para el tratamiento del agua contaminada.

2.2.2.2. Fenton y foto-Fenton.

En la década de 1890, John Henry, Horstman Fenton desarrolló el reactivo de Fenton, una solución de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos, que tiene fuertes propiedades oxidantes (*Gan et al., 2009*). La oxidación de Fenton puede ocurrir en los sistemas homogéneos o heterogéneos, aunque la primera ha sido, hasta ahora, el más utilizado.

En la oxidación homogénea, el reactivo de Fenton consiste en una solución de peróxido de hidrógeno y un catalizador de sal de hierro (iones ferrosos o férricos) en medio ácido. A partir de este reactivo, los radicales hidroxilo se forman a través de un mecanismo de radicales. Los pasos principales del mecanismo de reacción son (*Andreozzi et al, 1999; Arslan Alaton y Gurses, 2004; Britto y Rangel, 2008.*):



Una forma de aumentar la eficiencia del proceso de oxidación es su conjugación con la radiación UV - foto-Fenton (*González et al, 2007; trovo et al, 2008, 2009; Elmolla y Chaudhuri, 2009a, b;*



Bautitz y Nogueira, 2010.). El uso de radiación puede aumentar la eficiencia de este proceso, esto se debe principalmente a la regeneración del ion ferroso y la producción adicional de radicales hidroxilo por la fotólisis de complejos férricos (Ec. (25)):



La producción de radicales hidroxilo a través de la fotólisis directa H_2O_2/UV (reacción lenta) también es posible. El uso de la radiación solar constituye una ventaja ya que disminuye significativamente los costos globales de tratamiento.

El rendimiento de estos procesos se ven afectados principalmente por el pH, temperatura, catalizador de peróxido de hidrógeno, y la concentración de destino-compuesto. De hecho, el valor de pH es una variable muy importante en la eficiencia de los procesos Fenton y foto-Fenton. Para valores de pH por debajo de 3, la reacción de Fenton (Ec. (19)) se ve muy afectada, provocando la reducción de radicales hidroxilo en solución. El peróxido de hidrógeno es más estable a pH bajo, debido a la formación de iones oxonio ($H_3O_2^+$), lo que mejora su estabilidad y, presumiblemente, reduce en gran medida su reactividad con iones ferrosos (*Elmolla y Chaudhuri, 2009a, b*). Algunos autores también sugieren que a un pH bajo los valores de la cantidad de hierro soluble en Fe^{3+} disminuye, la inhibición de la formación de radicales OH^* . Por otro lado, a un pH de 1-2 existe una inhibición de la formación de radicales hidroxilo, debido a los iones de H^+ (Lucas y Peres, 2006):



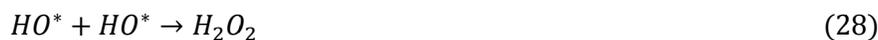
Para valores de pH por encima de 4, ocurre una precipitación de oxihidróxidos, inhibiendo tanto la regeneración de las especies activas Fe^{2+} y la formación de radicales hidroxilo (*El-Desoky et al., 2010*). Además de eso, una elevación excesiva del pH promueve la formación de iones HO_2^- y la compactación de los radicales OH^* por iones de carbonato y bicarbonato. Este estrecho intervalo de pH de funcionamiento constituye una desventaja, así como, la necesidad común de recuperar el catalizador disuelto. El sistema heterogéneo llena estos vacíos, ya que el catalizador es inmovilizado en una matriz heterogénea, permitiendo trabajar en toda la gama de pH y de recuperar el catalizador del efluente tratado (*bobu et al., 2008*).



Por lo general, el aumento de la temperatura afecta positivamente los procesos Fenton y foto-Fenton, porque se produce un aumento en la energía cinética y, en consecuencia, la velocidad de reacción aumenta también. Sin embargo, también es posible que se produzca una aceleración en el proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno (ecuación (27)), disminuyendo la cantidad disponible para la reacción.



Una disminución en la eficiencia del proceso también puede tener lugar si se utiliza un exceso de peróxido de hidrógeno. La recombinación de radicales hidroxilo (ecuaciones (28) y (29)) y la reacción entre ellos y el peróxido de hidrógeno (ecuación (30)) puede explicar este hecho.



Este tipo de sistema es atractivo debido a que utiliza reactivos de bajo costo, como el hierro que es abundante y además es un elemento no tóxico y el peróxido de hidrógeno que es fácil de manejar y ambientalmente seguro.

Varios estudios se han realizado sobre la aplicabilidad de estas dos técnicas a las diferentes clases de antibióticos. β -lactámicos (*Arslan-Alaton y Dogruel, 2004; Arslan-Alaton y Gurses, 2004; trovo et al, 2008; Elmolla y Chaudhuri, 2009a, b; Rozas et al, 2010*), imidazoles (*Shemer et al, 2006*), lincosamidas (*Bautitz y Nogueira, 2007*), quinolonas (*bobu et al, 2008;.. Guinea et al, 2009.*), sulfamidas (*González et al, 2007; trovo et al, 2009;.. Pérez-Moya et al, 2010*), tetraciclinas (*Bautitz y Nogueira, 2007*).

En todos estos trabajos de investigación, se puede observar que, aunque el Fenton produce buenos resultados (una eficiencia de degradación por encima de 53%, una remoción de la DQO > 44%, la eliminación de TOC > 20% y un ligero aumento en biodegradación), la foto-Fenton parece ser más eficiente (con una eficiencia en la degradación por encima de 74%, remoción de DQO > 56%, la eliminación de TOC > 50%). Comparando en las mismas condiciones del proceso oscuro-Fenton con foto-Fenton, está claro que el último método conduce a altas tasas de degradación, con una mejora en la biodegradabilidad y sobre los niveles de mineralización. *Pérez-Moya et al.*



(2010) también concluyeron en sus pruebas con foto-Fenton, aumento la toxicidad durante las primeras etapas de reacción, y gradualmente disminuyeron con el tiempo. La conclusión opuesta fue elaborado por Guinea et al. (2009), quien estudió la enrofloxacin (quinolona) la degradación por oxidación Fenton. Llegaron a la conclusión de que las etapas iniciales del proceso eran muy eficientes, pero el proceso llevó rápidamente a la formación de compuestos refractarios, aumentando la toxicidad de los efluentes.

En general, la presencia de luz UV en el proceso de Fenton (foto-Fenton) parece mejorar el rendimiento del tratamiento. Sin embargo, la foto-Fenton es generalmente inaplicable a las aguas residuales con alto contenido de materia orgánica (altas concentraciones de DQO, tales como hospital municipal, y las aguas residuales de la fabricación de antibióticos), ya que la turbidez impide la penetración de la radiación UV. Aunque el proceso Fenton produce menor eficiencia de eliminación y la mineralización, parece potencialmente aplicable para el tratamiento de estas matrices. No obstante, Fenton y foto-Fenton son aplicaciones a las matrices con concentraciones bajas de DQO, pero aguas con alta concentración de iones (por ejemplo, agua de mar) no pueden ser tratados por estos métodos debido a Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- son carroñeros de OH^+ . Como se mencionó anteriormente, en ambos casos, es importante controlar el pH en el intervalo de funcionamiento a fin de evitar la formación de lodos (hidróxidos precipitados).

2.2.2.3. Fotólisis.

La fotólisis es la descomposición o disociación de los compuestos químicos causados por la luz natural o artificial. Dos foto-inducidos por los procesos son comúnmente aplicados: fotólisis directa e indirecta. En el primer caso, los compuestos orgánicos absorben la luz UV y puede reaccionar con los componentes de la matriz de agua o sufren de auto-descomposición (Boreen et al, 2004; Giokas y Vlessidis, 2007; Shaojun et al, 2008; Jiao et al., 2008; trovo et al, 2009). Fotólisis indirecta consiste en la foto-degradación por fotosensibilizantes como el oxígeno y los radicales hidroxilo o peroxilo (Arslan Alaton y Dogruel, 2004; Giokas y Vlessidis, 2007). Estos oxidantes deben ser producidos por fotólisis de sustancias húmicas e inorgánicas presentes en las matrices de agua o por adición externa de peróxido de hidrógeno (escisión homolítica de peróxido de hidrógeno, produciendo los radicales hidroxilo) o incluso la capa de ozono. Aunque ambos procesos directos e indirectos pueden ocurrir simultáneamente, la fotólisis indirecta juega el papel más importante en la vida media de los contaminantes (Giokas y Vlessidis, 2007).



El rendimiento de la fotólisis depende del espectro de absorción del meta-compuesto, la intensidad de la radiación y la frecuencia, el H_2O_2 y la concentración de O_3 (si se utiliza) y el tipo de matriz (Kümmerer, 2009). Las aguas naturales tienen diferentes sustancias que, o bien pueden inhibir o mejorar el proceso al eliminar (materia orgánica) o la generación de especies oxidantes (sustancias húmicas e inorgánicos como metales disueltos). Esta técnica ha demostrado ser menos eficaz que las otras, en las que la radiación se combina con peróxido de hidrógeno, ozono o catalizadores. La Fotólisis en condiciones de irradiación solar, en lugar de utilizar lámparas de vapor de mercurio ($\lambda < 280$ nm), se ha considerado un método prometedor para degradar los antibióticos en el medio acuático natural (Jiao et al., 2008).

Este proceso es extremadamente dependiente de la estructura química del compuesto. Sólo los compuestos foto-sensibles se degradan fácilmente. Shemer et al. (2006) estudiaron la fotodegradación de metronidazol (Imidazol) y llegaron a la conclusión de que se logró la eliminación del 6-12%. Como era de esperar, concluyen que el uso de UV/ H_2O_2 aumento la eliminación de 58 a 67%. Shaojun et al. (2008) y Jiao et al. (2008) estudió la degradación de las tetraciclinas, un grupo de antibióticos muy sensibles a la luz. Se obtuvo el traslado de altas (aproximadamente 80%), pero la eliminación de TOC muy baja (14%), que demuestran la producción de compuestos intermedios. En su estudio, también se encontró que la toxicidad del efluente tratado fue mayor que la original. Shaojun et al. (2008) probó la influencia de la materia orgánica disuelta, los ácidos húmicos sobre todo en el tratamiento de la fotólisis. Se demostró que la fotólisis se mejoró por bajas concentraciones de estos compuestos. Sin embargo, para concentraciones relativamente altas hubo un efecto inhibitorio, ya que los ácidos húmicos se comportaron como filtros de irradiación. Otros autores estudiaron la degradación de los diferentes antibióticos que pertenecen a otras clases, tales como las quinolonas y sulfonamidas, logrando remociones a niveles bajos (Adams et al, 2002; Arslan Alaton y Dogruel, 2004) o los tiempos de reacción muy largos para obtener una alta degradación (Trovo et al., 2009).

Comparando este método con los otros descritos hasta ahora, esto es relativamente ineficaz en el tratamiento de matrices acuosas contaminadas con antibióticos. Esta tecnología sólo es aplicable a las aguas residuales que contienen compuestos fotosensibles y aguas con concentraciones de DQO bajo (por ejemplo los ríos, las aguas potables).



2.2.2.4. Fotocatálisis usando un Semiconductor.

La fotocatálisis con semiconductores comenzó después del descubrimiento de la división de foto-inducido de agua en electrodos de TiO_2 . Más tarde, los investigadores encontraron que las partículas de semiconductores que son iluminadas podrían catalizar una amplia gama de reacciones redox de los sustratos orgánicos e inorgánicos (Fujishima et al., 2007).

En fotocatálisis con semiconductores, las reacciones de degradación oxidativas requieren la presencia de tres componentes básicos: un catalizador con superficie fotosensible (normalmente un semiconductor inorgánico, tales como dióxido de titanio), una fuente de energía como el fotón y un agente oxidante adecuado (Calza et al, 2004;. Addamo et al, 2005;. Baran et al, 2006;. Reyes y otros, 2006;. Hu et al, 2007;. Abellán et al, 2007;. Palominos et al, 2008;. Klauson et al ., 2010; Elmolla y Chaudhuri, 2010a, b, c). El principio de esta metodología implica la activación de un semiconductor (normalmente TiO_2 debido a su alta estabilidad, buen rendimiento y bajo costo) por luz artificial o solar. Un semiconductor se caracteriza por bandas de valencia y conducción, y el área entre ellos es la banda prohibida. La absorción de fotones con energía superior a los resultados de energía de la banda brecha en la promoción de un electrón de la valencia a la banda de conducción, con una generación concomitante de agujero en la banda de valencia (Andreozzi et al, 1999; Melo et al, 2009.).



Estos agujeros tienen un potencial de oxidación muy alto, lo cual es suficiente para generar radicales hidroxilo de las moléculas de agua o iones hidróxido adsorbidos sobre la superficie del semiconductor (Andreozzi et al, 1999).



Los electrones formados pueden reducir el oxígeno disuelto, creando un radical superóxido de iones (O_2^-), que, posteriormente, es convertida en H_2O_2 (Eq. (34-36)):





El peróxido de hidrógeno también actúa como un receptor de electrones, generando radicales hidroxilo adicionales, como sigue:



El sustrato adsorbido (RX_{ads}) puede ser directamente oxidado por la transferencia de electrones:



Todo el mecanismo de la fotocatalisis con semiconductores se puede dividir en cinco etapas principales: (1) transferencia de los reactantes en la fase de líquido a la superficie, (2) la adsorción de los reactivos, (3) reacción en la fase adsorbida, (4) desorción de los productos y (5) eliminación de productos de la región de la interfaz.

Estudios recientes han demostrado que el mecanismo de degradación no se produce exclusivamente por medio de radicales hidroxilo, sino también a través de otras especies de radicales derivados de oxígeno. El rendimiento del proceso se ve afectado por la concentración de catalizador, longitud de onda, la intensidad de la radiación, el pH y la matriz de agua. Este método tiene la ventaja de ser aplicada en condiciones ambientales, con una ganancia de energía cuando la luz del sol se utiliza como fuente de irradiación. Sin embargo, la aplicabilidad industrial de esta tecnología ha sido ampliamente discutida debido a la dificultad de penetración de la radiación en una solución acuosa que contiene una suspensión de partículas finas opacas y la dificultad para eliminar el catalizador al final del proceso (*Britto y Rangel, 2008*). Este proceso de separación de fases puede ser lento y costoso. Como resultado, la filtración y la resuspensión de polvo fotocatalizador debe ser evitado. Para superar estos problemas, los estudios sobre la inmovilización de semiconductores. Diversos materiales han sido estudiados como un soporte de TiO_2 . Desde el punto de vista práctico, el apoyo ideal debería tener una fuerte adherencia al catalizador, una alta superficie específica, fuerte afinidad hacia la adsorción de los contaminantes y el proceso de unión no debe afectar a la reactividad del catalizador (*Shan et al., 2010*). Se han hecho estudios sobre la fijación de partículas fotocatalizadoras sobre soportes que son fácilmente extraíbles, tales como vidrio, gel de sílice, metal, cerámica, polímero, zeolita, arcillas de alúmina, carbón activado. Los semiconductores inmovilizados tienen el inconveniente de sufrir limitación de transferencia de masa debido a la reducción en la superficie específica en comparación con los sistemas tradicionales (*Shan et al., 2010*).



Diversos autores estudiaron la aplicación de este método a diferentes clases de antibióticos y concluyeron que la fotocatalisis con semiconductor era muy eficiente. *Klauson et al. (2010)* y *Elmolla y Chaudhuri (2010a, b, c)* estudiaron la aplicación de esta tecnología aplicada a los antibióticos β -lactámicos, concluyendo que las degradaciones se daban por encima del 50%, asociada con la remoción de alto carbono orgánico disuelto ($\approx 80\%$). La degradación de las sulfonamidas también fue estudiada por varios autores (*Calza et al, 2004; Kaniou et al, 2005; Baran et al, 2006; Abellán et al, 2007;.. Hu et al, 2007*). Llegaron a la conclusión de que se pueden alcanzar altos niveles de remoción usando esta metodología ($> 80\%$) y que suelen ir acompañados de los niveles de mineralización importantes (40-70% de remoción de COT). Los compuestos intermedios producidos eran menos tóxicos y biodegradables más de los compuestos parentales. *Addamo et al. (2005), Reyes y otros. (2006) y Palominos et al. (2009)* estudió la degradación de la tetraciclina. Como en los casos anteriores, las tasas de degradación fueron altas ($> 98\%$), así como la mineralización ($> 50\%$). Las mismas conclusiones fueron retiradas por *Addamo et al. (2005)*, *Palominos y otros. (2008)* y *Chatzitakis et al. (2008)*, que estudió lincosamidas, quinolonas y cloranfenicol.

En términos de eficiencia de remoción, este método parece ser prometedor para el tratamiento de efluentes con cargas bajas de materia orgánica (río, el agua subterránea y agua potable). A pesar de la fotocatalisis con semiconductores se ha estudiado durante décadas y numerosos artículos han sido publicados, esta tecnología nunca se ha aplicado en la práctica al tratamiento de agua / aguas residuales debido a su valor muy bajo de energía eléctrica por el orden.

2.2.2.5. Procesos electroquímicos.

Los tratamientos son procesos electroquímicos interesantes para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, la aplicación de un sistema eficaz, versátil y rentable, la facilidad y la tecnología limpia (*Hirose et al, 2005. Jara et al, 2007; Panizza y Cerisola, 2009*). En los procesos electroquímicos, la oxidación se produce en los ánodos (grafito, TiO_2 , aleaciones de Ti-basado, Ru o óxidos de Ir, diamante dopado con boro) en presencia de un electrolito. Los contaminantes pueden ser destruidos electroquímicamente por una oxidación anódica directa, donde los contaminantes son primero adsorbidos sobre la superficie del ánodo y luego destruidos a través del anódico intercambio de electrones. Por otro lado, si las moléculas se degradan en el líquido a granel con la mediación de las especies electroactivos (tales como metálicos pares redox - Ag (II), Fe (III), Ce (IV),



Mn (III) o oxidantes fuertes como H_2O_2 , O_3 , persulfato, percarbonatos, perfosfato y especies de cloro), que actúan como intermediarios para la transferencia de electrones entre el electrodo y los compuestos orgánicos, la reacción se clasifica como indirecta (Chiang et al, 1995;. Panizza y Cerisola, 2009). El proceso de selección depende de la naturaleza y la estructura del material del electrodo, condiciones experimentales y la composición del electrolito. Por lo general, este tipo de sistema se utiliza para evitar que los electrodos se ensucien. La eficacia de la oxidación directa depende de los tipos de electrodos catalíticos de actividad de difusión, de los compuestos hacia los sitios activos del ánodo y la corriente aplicada, mientras que la oxidación indirecta depende fuertemente de la velocidad de difusión de los oxidantes secundarios en la solución, la temperatura y el pH (Saracco et al, 2000;.. Jara et al, 2007).

Según los autores de los mejores conocimientos, sólo dos artículos fueron escritos sobre la aplicabilidad de la oxidación electroquímica a los antibióticos. *Hirose et al. (2005)* estudiaron la epirubicina (antraciclina), bleomicina (glicopéptidos) y la degradación de mitomicina C de la cual concluyó que sólo la epirubicina se eliminó en su mayoría. El otro estudio fue desarrollado por *Jara et al. (2007)*, que probó el Lincomicina (lincosamida) y la degradación de la ofloxacina (quinolona). El primer compuesto se oxidó difícilmente (30%), mientras que el otro se eliminó totalmente (> 99%). Al igual que en el caso anterior, no existen estudios se han desarrollado sobre la mineralización de los efluentes.

Estos tipos de procesos parecen adecuados para el tratamiento de aguas negras tóxicas con altas concentraciones de los antibióticos y DQO (tales como aguas residuales de fabricación). Sin embargo, la aplicabilidad de esta tecnología se limita a bajos niveles de flujo. Además, el alto costo de funcionamiento del reactor es también un inconveniente.

2.3. Los procesos de adsorción

Los procesos de adsorción son ampliamente utilizados en la industria para eliminar los contaminantes orgánicos. El término adsorción se utiliza comúnmente para describir la tendencia de las moléculas en fase fluida que tienen que adherirse a una superficie sólida. El campo de fuerza crea una región cerca de la superficie sólida, cuyo potencial de energía es bajo, lo que resulta en el aumento de densidad molecular cerca de la superficie. El fenómeno de adsorción implica los siguientes pasos: (i) transporte de solutos en la mayor parte – movimiento de adsorción



por la película estancada del líquido que rodea el adsorbente, (ii) la difusión de la película - el transporte adsorbido a lo largo de la película, (iii) la difusión de los poros - la difusión de adsorbato a través de la estructura porosa de los sitios activos (difusión molecular en el poro y/o en la superficie del adsorbente), (iv) - adsorción interacción entre adsorbato y la estructura porosa. Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas implicadas, el proceso puede ser dividido en adsorción química o adsorción física. En la última de ellas, las fuerzas son relativamente débiles, con la participación principalmente de fuerzas de van der Waals, entre las acciones. En los casos de adsorción química, la transferencia de electrones y enlaces químicos entre la formación de adsorbato y la superficie sólida se produce. Estas interacciones son fuertes y más específicos que los existentes en la adsorción física y son, obviamente, limitado a la cobertura monocapa (Ruthven, 2000). Esta técnica tiene la ventaja de la eliminación de los analitos en lugar de producir metabolitos potencialmente más peligrosas (Putra et al, 2009;.. Rivera Utrilla et al, 2009). Sin embargo, este proceso no permite remoción efectiva de los contaminantes, sólo su transferencia a una nueva fase, donde se concentran más. La eficiencia de adsorción se relaciona con los vínculos adsorbentes adecuados, a saber, área superficial, porosidad y el diámetro de los poros (Estevinho et al., 2007). También es importante notar que el proceso eficaz depende no sólo de los compuestos traza de interés o incluso los materiales adsorbentes, sino también en la materia orgánica que se disolvió naturalmente en cualquier agua natural. Un efecto importante de la materia orgánica es su competencia directa por la disponibilidad capaces de adsorción superficiales o sitios (Qui et al., 2007).

Los adsorbentes más utilizados son los carbones activados granulares (GAC), pero su alto costo y la dificultad de regeneración son las desventajas (Crisafully et al., 2008). Por lo tanto, el interés por adsorbentes alternativos crece con el propósito de encontrar nuevos adsorbentes de bajo costo, como los subproductos o materiales de desecho procedentes de procesos industriales o agrícolas. Avellanas (Pehlivan y el Altun, de 2008; Bulut y Tez, 2007. Kazemipour et al, 2008), coco (Crisafully et al, 2008.), Nogal (Kazemipour et al, 2008.), Cáscara de almendra (Pehlivan y el Altun, 2008 ; Bulut y Tez, 2007; Estevinho et al, 2008;. Ardejani et al, 2008;.. Kazemipour et al, 2008) y otros se han utilizado para este propósito aplicables a diferentes contaminantes. Algunos de estos adsorbentes requieren un tratamiento de activación anterior (tal como química o activación térmica) con el fin de aumentar sus áreas de superficie y, en consecuencia, la eficacia de adsorción. Los sistemas de lotes siguen siendo los procesos más estudiados. Sin embargo, sólo los procesos continuos (columnas de relleno) deberían ser más similares a las empleadas para los



tratamientos a escala industrial y ofrecerá una visión real de la aplicabilidad de esta tecnología. Aunque la adsorción es un proceso bien conocido, en los últimos diez años el estudio de esta tecnología aplicada a la eliminación de los antibióticos no ha sido muy extendido. *Adams et al. (2002)* y *Méndez-Díaz et al. (2010)* estudiaron la adsorción sobre carbón activado por lotes de los imidazoles y sulfonamidas con trimetoprim, respectivamente. En estos dos estudios se logró una eliminación por sobre 90%. Un estudio similar fue desarrollado por *Kim et al. (2010)*, pero se investigó si por lotes o adsorción continua de trimetoprima, pudieran obtener una absorción por encima del 90%. *Putra et al. (2009)* compara la capacidad de adsorción del carbón activado y bentonita, utilizando amoxicilina (un antibiótico beta-lactama). Al igual que en los casos anteriores, se logra una alta eficiencia en la remoción, (95% para el carbón activado y el 88% de bentonita). *Chen y Huang (2010)* analizaron la adsorción de los tres antibióticos tetraciclinas en óxido de aluminio. Llegaron a la conclusión de que estos compuestos se adsorben (> 50%) y además de eso, sufren transformaciones estructurales a lo largo del proceso. Por lo tanto, el óxido de aluminio es capaz de catalizar transformaciones estructurales, fenómeno que no fue reconocido previamente.

Estos estudios revelaron que la adsorción continúa siendo un método eficaz para eliminar los antibióticos de efluentes acuosos. A diferencia de algunos de los procesos mencionados hasta ahora, la adsorción se puede aplicar a cualquier tipo de aguas que contienen altos niveles de materia orgánica, o altas concentraciones de antibióticos. Sin embargo, en este proceso sólo se produce la transferencia de contaminantes del líquido a la fase sólida, produciendo un residuo sólido nuevo, donde se concentra el contaminante. Estos residuos sólidos deben ser tratados posteriormente (por ejemplo, incineración). En opinión del autor, existen buenas publicaciones en la que la adsorción puede darse con materiales alternativos de bajo costo y sistemas continuos. (Columnas empacadas).



2.4. Procesos de membrana

Los procesos de membrana se utilizan cada vez más como procesos de separación. Sin embargo, esta tecnología no permite la eliminación o degradación del contaminante, sino sólo su transferencia a una nueva fase (la membrana), donde está presente en una forma más concentrada.

2.4.1. Ósmosis inversa, nano y ultrafiltración

La ósmosis inversa constituye uno de los procesos de membrana (*Li et al, 2004. Kosutic et al, 2007; Radjenovic et al, 2008*). Este método de difusión se aplica generalmente para eliminar las moléculas grandes e iones de efluentes líquidos, aplicando presión a la solución en un lado de una membrana semipermeable selectiva. Los contaminantes son retenidos en el lado presurizado de la membrana y las pasadas de efluentes limpios para el otro lado. En la ósmosis inversa se produce el flujo contra el gradiente de concentración. Esta tecnología es eficaz para reducir los niveles altos de sales disueltas, pero tiene limitaciones en la eliminación de compuestos orgánicos. La separación con ósmosis inversa es en su mayoría gobernada por las propiedades de la membrana utilizada en el proceso, lo cual dependerá de su naturaleza química y la estructura física (porosidad, resistencia mecánica, etc.) Por lo tanto, estas membranas deben ser resistentes al ataque químico y microbiano, mecánica y estructura estable durante períodos largos de funcionamiento (*Meyer et al., 2003*). Así, se han elegido las membranas poliméricas.

Este tipo de proceso no requiere energía térmica, pero sólo una bomba accionada eléctricamente en la alimentación, estas son simples y tienen una alta eficiencia energética. Sin embargo, la ósmosis inversa tiene desventajas.

Las membranas pueden ser fácilmente ensuciadas o dañadas y son susceptibles a ser atacado por los agentes oxidantes. Como se mencionó anteriormente, los poros pequeños en las moléculas de la membrana de bloques grandes, pero los productos químicos pequeños pueden pasar a través de la membrana porosa. Por esta razón, los filtros de carbono se utilizan a menudo como una técnica de en la ósmosis inversa (*Binnie et al., 2002*).

Además de eso la ósmosis inversa es un proceso lento cuando se compara con otras técnicas.

La ósmosis inversa, nanofiltración y ultrafiltración son procesos de membrana (*Li et al, 2004. Kosutic et al, 2007. Koyuncu et al, 2008. Radjenovic et al, 2008.*). Son de filtraciones de flujo cruzado, en los cuales el proceso se lleva a cabo en una capa de separación selectiva formada por una membrana semipermeable orgánica. Membranas de nano y ultrafiltración son usualmente



cargadas (grupos carboxílicos, grupos sulfónicos) y, como resultado, la repulsión de iones es el factor principal en este proceso. La fuerza motriz del proceso de separación, como en la ósmosis inversa, es la diferencia de presión entre la alimentación y el lado de filtrado en la capa de separación de la membrana (*Ko ~ suti ~ C et al., 2007*). Estas técnicas son capaces de remover pequeñas moléculas. El tamaño de las moléculas retenidas representa la diferencia entre estos dos procesos.

Existen diferentes estudios acerca de la ósmosis inversa, nano y ultrafiltración aplicada a la eliminación de los antibióticos. En la mayoría de los estudios, el porcentaje de eliminación obtenido para diferentes tipos de membranas fue superior al 90% para todas las clases de antibióticos estudiados (*Adams et al, 2002; Kosutic et al, 2007. Li et al, 2004; Radjenovic et al., 2008*). *Koyuncu et al. (2008)* obtuvo los valores más bajos para la eliminación de las tetraciclinas (50-80%) y sulfamidas (11-20%).

Como en la adsorción, estas técnicas producen un nuevo residuo sólido (membrana), donde se concentra el contaminante. Hasta ahora, estas técnicas se han usado frecuentemente en combinación con otras metodologías. Ósmosis inversa, nano y ultrafiltración son procesos sensibles a la temperatura (este parámetro afecta significativamente la presión de alimentación de la bomba, el balance de flujo hidráulico entre las fases y la solubilidad de las sales disueltas en el efluente), materiales orgánicos de origen natural en las matrices de agua y la concentración de las sales disueltas. La aparición de altos niveles de concentración de estos compuestos pueden causar deterioro de la membrana o estructura ensuciamiento.



2.4.2. El intercambio de iones

El intercambio iónico es un proceso en el cual los cationes o aniones en un medio líquido se intercambian con cationes o aniones en un sorbente sólido. En este proceso, los cationes son intercambiados con otros cationes, aniones con otros aniones y se mantiene una electroneutralidad en ambas fases (Choi et al., 2007). Las membranas de intercambio pueden ser clasificadas en los intercambiadores de aniones o cationes. El primero contiene grupos positivamente cargados ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$) fijado a la membrana y permite el paso de aniones, pero rechaza los cationes. Las membranas de intercambio catiónico contienen grupos cargados negativamente ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$) y permitir el paso de cationes, y rechazar aniones. Dependiendo de su preparación, las membranas se pueden clasificar en homogénea o heterogéneas. Si los grupos cargados están unidos químicamente a la matriz de la membrana, la membrana es homogénea. Por otro lado, si los grupos cargados se mezclan físicamente con la matriz de la membrana, que son heterogéneas (Xu, 2005). Las membranas más utilizadas son los polímeros (resinas de estireno y acrílico), ya que suelen tener tanto la estabilidad química y mecánica y una gran permselectividad (Dickert, 2007). Las membranas de intercambio iónico también se pueden preparar a partir de materiales inorgánicos tales como las zeolitas, bentonita o fosfato. Sin embargo, estas membranas son demasiado caras, tienen malas propiedades electroquímicas y con frecuencia tienen poros grandes (Xu, 2005; Nagarale et al., 2006). Los sistemas de intercambio iónico han sido utilizados para mejorar la calidad del agua. No obstante, este tipo de técnica tiene desventajas tales como la necesidad de retrolavado y regeneración. Otro problema es la aparición de incrustaciones, lo que constituye la mayor parte de veces que una fijación irreversible de materiales orgánicos a la resina (Üstün et al., 2007). Una ventaja es que el intercambio iónico es un proceso reversible, permitiendo el uso prolongado de la resina adsorbente antes de la sustitución es necesario. En este proceso, se usan a menudo columnas semicontinuas en lugar de los sistemas por lotes. Como se mencionó anteriormente, los sistemas de intercambio de iones tienen la desventaja de requerir la regeneración de la resina. Por esta razón, los sistemas se diseñan generalmente con varias unidades en paralelo para asegurar un flujo continuo, cuando una o más columnas requieren regeneración.

Los autores encontraron sólo dos ensayos que utilizan el intercambio iónico como un método de eliminación de los antibióticos. Adams et al. (2002) estudiaron la aplicación de una resina polimérica para eliminar trimetoprima, carbadox y sulfonamidas, concluyendo que este método



era ineficaz. Por otro lado, *Choi et al. (2007)* estudió también el uso de otra resina polimérica para la eliminación de sulfonamidas y tetraciclinas. Se obtuvieron altos rendimientos de eliminación (90% de sulfonamidas y > 80% para las tetraciclinas), pero algunas interferencias orgánicas fueron detectadas.

En el contexto de la eliminación antibióticos, el intercambio de iones es una técnica raramente utilizada. Además de intercambio iónico consiste en un proceso de transferencia de fases (producción de un residuo nuevo), este método sólo es efectivo si los antibióticos poseen grupos ionizables en su estructura para ser retirados.

2.5. Procesos combinados

Teniendo en cuenta que los procesos de tratamiento deben ser aplicados industrialmente, es necesario estudiar la integración de procesos para maximizar el rendimiento del tratamiento. Por lo tanto, se han desarrollado procesos combinados.

En algunos casos, los procesos de degradación o eliminación pueden/o deben ser aplicados solos. Este es el caso de biodegradación porque la mayoría de los microorganismos son sensibles a los contaminantes tóxicos. Así, AOPs se han aplicado como una etapa de pre-tratamiento, en el que los contaminantes son oxidados a los subproductos que son fácilmente biodegradables y menos tóxicos, evitando la muerte de los microorganismos que están presentes en los tratamientos posteriores biológicos (*Tekin et al., 2006*). La misma situación se produce con la ósmosis inversa, que se aplica en combinación con los filtros de carbono. El uso de adsorción como pre-tratamiento, con el tratamiento posterior por AOPs también es frecuente (*Klavarioti et al., 2009*). *Zhang et al. (2006)* estudió la combinación de fenton con ósmosis inversa en la eliminación de la amoxicilina. En primer lugar, los autores utilizan una extracción líquido-líquido para eliminar varios compuestos orgánicos con este paso se logró el 50% de eliminación de TOC). Después de eso, la oxidación se realizó Fenton, la mejora de la degradación (remoción de COT del 38%). Por último, los autores utilizaron un sistema de ósmosis inversa, para alcanzar el 11% de remoción de TOC y una mejora en la biodegradabilidad de efluentes. El total de remoción de COT fue del 99%. *ánchez-Polo et al. (2008)* investigaron la aplicación simultánea de ozonización y adsorción en la eliminación de los imidazoles. Con una simple ozonización los autores han alcanzado 90-100% de degradación y un 10-20% de mineralización y que también se decidió que los subproductos



generados fueron altamente tóxicos. La presencia de carbón activado durante el proceso de ozonización además de aumentar la tasa de eliminación también reduce la toxicidad de los subproductos y la eliminación de TOC en alrededor del 30%. Este proceso combinado permite el tratamiento de las matrices de agua con un alto contenido de materia orgánica (aguas residuales municipales), lo cual no sería posible si solo se aplica la ozonización.

Otker y Akmehmet Balcioglu (2005) también estudió la combinación de estas dos técnicas para la eliminación de enro-Floxacin (quinolonas). 80% del compuesto se adsorbe y la ozonización fue capaz de degradar completamente enrofloxacin adsorbido en la zeolita. Augugliaro et al. (2005) estudiaron la eliminación de Lincomicina (lincosamida) mediante fotocátalisis de semiconductores, junto con la nanofiltración. Lincomicina se oxidó con éxito (100% de degradación) y la filtración permitió la separación de las partículas de fotocatalizador y los productos de degradación de permeado.

Un estudio similar se realizó por *Molinari et al. (2006)* con quinolonas. 66% de degradación se logró mediante la fotocátalisis, mientras que la filtración sólo separa las partículas de catalizador desde el efluente tratado. *Sirtori et al. (2009)* estudió la degradación de las quinolonas con foto-Fenton utilizando energía solar en combinación con el tratamiento biológico. La eficiencia global de eliminación de carbono orgánico disuelto fue del 95%, de los cuales un 33% para la energía solar foto-Fenton y el 62% para el tratamiento biológico. La degradación total de los antibióticos se logró, con el 90% de mineralización. La aplicación de foto-Fenton como un método preliminar permite aumentar la biodegradabilidad del efluente, permitiendo el uso posterior de tratamiento biológico.

A pesar de que los métodos combinados son una práctica muy común, son uno de los procesos más potentes para la eliminación de los antibióticos en el medio ambiente.



Capítulo III Resumen de los procesos de eliminación/ degradación aplicados en el tratamiento de los antibióticos

A continuación se presenta un resumen de los procesos de eliminación/ degradación que se aplicaron en diferentes tratamientos, tomando en cuenta: la concentración, el tipo de matriz, las condiciones de operación, el método analítico por el cual se determinó y el resultado de cada uno.

Este resumen permite conocer y comparar de una manera muy simple la efectividad del tratamiento utilizado.

3.1 Aminoglucósidos

Antibiótico	Concentración / Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referencias
1. Aminoglucósidos						
Especinomicina	1mM Agua Destilada	Ozonización	0.06-0.10mM O ₃ pH=2-9	Absorbancia a 260nm	* 2 ^a velocidades de reacción de orden mayor al aumentar el pH. *La degradación rápida alrededor de pH neutro. * En 10 s, se alcanzó una degradación total.	Qiang et al. (2004)



3.2 Antraciclinas

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referen cias
2. Antraciclinas						
La epirubicina	17.9 mg/L Agua Destilada	Oxidación electroquímica	Dos electrodos de Pt/Ir y NaCl como electrolito 100 mA de corriente	HPLC-UV, microbiológicas ensayo con S. Aureus, citotoxicidad y Ensayos mutagénicos	La electrólisis principalmente degradó la epirubicina y eliminó la citotoxicidad, mutagenicidad y la actividad microbiológica después de 360 minutos.	Hirose et al. (2005)



3.3 β -Lactámicos

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referencias
3. β-Lactámicos						
Amoxicilina	5x10 ⁻⁴ M Agua desionizada	Ozonólisis	1.6x10 ⁻⁴ M O ₃ pH= 2.5-7.2	TOC, HPLC-DAD	-Removió el 90% después de 4 minutos y 18% de mineralización después de 20 minutos. -Bajo grado de mineralización, incluso para los tiempos de tratamiento prolongados.	Andreoz et al. (2005)
Amoxicilina	COD=80X10 ³ mg/L TOC=18.925 mg/L Industria de aguas residuales	Combinación de oxidación Fenton con ósmosis inversa de dos etapas	<i>Fenton:</i> 10 g/L H ₂ O ₂ 0.74 g/L Fe ²⁺ Ósmosis Inversa: Célula con membrana de polyamida Area=155 cm ²	BOD ₅ , COD, TOC	-Después de la extracción líquido-líquido con diclorometano para eliminar los disolventes y otros compuestos orgánicos, el TOC y la eficiencia de remoción de DQO fueron de alrededor del 50%. -La Oxidación Fenton mejora la degradación de compuestos orgánicos antes de que el sistema de ósmosis inversa de dos etapas (remoción de COT del 38%). -Después de la ósmosis inversa se logró la remoción del 11% de COT y la biodegradabilidad se mejoró (COD: DBO ₅ = 4:1). Después del tratamiento combinado la eficiencia global de eliminación de TOC fue de 99,7%	Zhang et al. (2006)
Amoxicilina	42 mg/L Con picos de efluentes STP	Photo-Fenton	Luz negra a 365 nm y radiación solar 1.0-2.0 mM H ₂ O ₂ 0.20 mM ferrioxalato o Fe(NO ₃) ₃ pH=2.5	TOC, DOC, HPLC-DAD	-La degradación de la amoxicilina no fue influenciada por el tipo de irradiación o por la matriz. Su degradación se ha mejorado en la presencia del ferrioxalato. - El aumento de la concentración de H ₂ O ₂ ha mejorado la eficacia de la oxidación. - Después de 10 minutos de la irradiación se logró una degradación total.	Trovó et al. (2008)
Amoxicilina	500 mg/L COD=790 mg/L simulación de agua residual	Photo-Fenton	Luz UV (6W) a 365nm H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ molar orden= 10 - 100 pH= 2 - 4	HPLC-DAD, COD, BOD ₅ , DO	-El máximo nivel de biodegradabilidad (> 0.40) se logró en relación H ₂ O ₂ /COD molar, orden= 2, H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ relación molar=50 y pH= 3-3.5, después de 30-45 min de reacción. Bajo estas condiciones, la degradación completa se logró en 1 min (eliminación de TOC=71%). - El estudio indicó que el método foto-Fenton se puede utilizar como un tratamiento previo para la mejora de la biodegradabilidad de la amoxicilina.	Elmolla and Chaudhuri (2009)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Amoxicilina	300 mg/L Destilado de agua residual	Absorción en carbon activado y bentonita.	pH = 2 - 7 0.1 - 3.5 g de adsorbente T= 30 °C	UV a 230nm	-La solución de amoxicilina en agua destilada se utiliza para modelar el proceso de adsorción. - Tanto los modelos de Langmuir y Freundlich y ajustar los datos. - La cinética se ajusto mediante el modelo de pseudo-segundo orden. - En las matrices de aguas residuales reales, tanto de carbón activado (95%) y bentonita (88%) tienen una alta eficiencia de remoción.	Putra et al. (2009)
Amoxicilina	1-100 mg/L Agua destilada	Fotocatálisis con un semiconductor	pH= 3 - 9 LP UV a 365 nm e irradiación solar 0.1 - 0.7 g/L TiO ₂ dotado con C y Fe	COD	-La degradación de la Amoxicilina bajo la radiación solar avanzó aproximadamente 3 veces más rápido que bajo la luz ultravioleta artificial. - La degradación fotocatalítica máxima se logró en un pH neutro con 37% de C	Klauson et al. (2010)
Amoxicilina Ampicilina	20 mg/L Agua Destilada	Remoción usando hierro metalico	Fe ⁰ (hierro metálico) 0.5 - 2g/L hierro	LC-MS	-Los estudios cinéticos demostraron que este proceso sigue después del primer orden de descomposición. La eliminación de los antibióticos se atribuyó a la ruptura del anillo β-lactano, la adsorción se da sobre los productos de corrosión de hierro y co-precipitación con productos de corrosión de hierro. Se consiguió la eliminación total después de 3 horas de contacto con Fe ⁰ . – Por subproductos determinado por LC-MS.	Ghauch et al. (2009)
Amoxicilina Ampicilina Cloxacilina	104 mg/L 105 mg/L 103 mg/L Agua Destilada	Fenton	pH=2 - 4 H ₂ O ₂ /COD molar Orden= 1.0 - 2.5 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ molar Orden= 2 - 150	HPLC-DAD, COD, BOD ₅ , TOC, DOC	En óptimas condiciones (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ relación molar=10, el pH=3) se logró una degradación completa de los antibióticos en 2 min. - La biodegradabilidad ha mejorado desde 0 hasta 0.37 en 10 min y la DQO y COD la degradación eran el 81.4% y el 54.3%, respectivamente en 60 min. - El proceso Fenton fue eficaz en el tratamiento de soluciones que contienen estos antibióticos.	Elmolla and Chaudhuri (2009)
Amoxicilina Ampicilina Cloxacilina	104 mg/L 105 mg/L 103 mg/L Agua Destilada	Photo-Fenton	pH=2-4 H ₂ O ₂ /COD molar ratio=1.0-2.5 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ molar ratio=10-150 Luz UV (6 W) a 365 nm	HPLC-DAD, COD, BOD ₅ , TOC, DO	En las condiciones óptimas (H ₂ O ₂ /COD=1.5, H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ la relación molar=20, el pH=3) se consigue que ella degradación completa de los antibióticos sea en 2 min. - La biodegradabilidad ha mejorado 0 a 0,4 la DQO y COD la degradación fue del 80.8 y 58,4%, respectivamente en 50 min.	Elmolla and Chaudhuri (2009)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

- La mineralización de materia orgánica de carbono producido.

Amoxicilina Ampicilina Cloxacilina	104 mg/L 105 mg/L 103 mg/L Agua Destilada	Fotocatálisis con un Semiconductor.	Luz UV (6 W) a 365 nm 0.2-2.0 g/L ZnO pH=5-11	HPLC-DAD, COD, BOD ₅ , TOC, DO	* Las condiciones óptimas para la degradación completa de antibióticos fueron de 0,5 g / L ZnO, tiempo de irradiación 180 minutos y el pH=11. - Bajo estas condiciones, se obtuvo la degradación completa la DQO y Eliminación del COD fueron de 23,9 y el 9,7%, respectivamente.	Elmolla and Chaudhuri (2010)
Amoxicilina Ampicilina Cloxacilina	104 mg/L 105 mg/L 103 mg/L Agua Destilada	semiconductor fotocatalisis	Luz UV (6 W) a 365 nm 0.5-2.0 g/L TiO ₂ 50-300 mg/L H ₂ O ₂ pH= 3-11	HPLC-DAD, COD, BOD ₅ , TOC, DO	No hay degradación significativa producida por 300 min de irradiación UV. Con un pH = 5 y 1.0 g /L TiO ₂ , se logró la degradación del 50% para todos compuestos (81% Eliminación del COD). - La adición de 100 mg /L H ₂ O ₂ a pH=5 y1,0 g / L de TiO ₂ resultó en degradación completa después de 30 min y 40% mineralización de las 24 h.	Elmolla and Chaudhuri (2010)
Amoxicilina Penicilina Cefadroxil	1.60 mg/L 1.89 mg/L 25 mg/L Agua Destilada	La cloración	ClO ₂ /orden molar del antibiótico=.25-2.00	HPLC-MS	ClO ₂ reacciona con penicilina, amoxicilina y cefadroxilo. - Es posible lograr la total la degradación de la penicilina después de 2 h de reacción (ClO ₂ /penicilina> 1,00) y la amoxicilina y cefadroxilo después de 1 minuto de reacción (ClO ₂ /antibióticos > 1,50). - Se ha detectado la degradación de los metabolitos	Navalon et al. (2008)
Ampicilina	20 mg/L Agua Destilada	Fenton Photo-Fenton	pH=2.3-5.7 230-570µM H ₂ O ₂ 53-87 µM Fe ²⁺ Luz UV (20 W) a 365nm	HPLC-UV, TOC, COD	Dentro de condiciones óptimas (pH= 3.7, 87 µM Fe ²⁺ , 373 µM de H ₂ O ₂ para Fenton y pH= 3.5, 87 µM Fe ²⁺ , 454 µM de H ₂ O ₂ foto-Fenton) Se logró la degradación completa. - Se consigue una mayor la mineralización (50% remoción de TOC), con foto-Fenton (20% TOC la eliminación). - Los productos de degradación no presentan actividad bacteriana.	Rozas et al. (2010)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Cefriaxone	COD= 250 - 1400 mg/L formulación de aguas residuales	El proceso de ozonización	3 g/(h L) O ₃ pH= 3-11 0-100 μM H ₂ O ₂	BOD ₅ , COD, TOC, Absorbancia de 254nm	La remoción de DQO se incrementó al aumentar el pH de 3 a 7. La adición de H ₂ O ₂ no tenía ninguna ventaja para la DQO cinética de eliminación durante la ozonización directa. - Biodegradabilidad representado en términos de DBO ₅ /DQO se incrementó. - Después de 60 minutos, se logró la degradación del 95% (45% Remoción de COT).	Balcio and Ötker (2003)
Penicilina	COD=830 mg/L formulación efluente	El proceso de ozonización	El proceso de ozonización: 2500 mg / (L h) O ₃ pH = 2.5-12.0 Perozonation: 2500 mg / (L h) O ₃ pH= 10,5 2-40 mM H ₂ O ₂	BOD ₅ , COD, Absorbancia de 344 y 274 nm	La degradación aumentó con el aumento del pH y en la presencia de H ₂ O ₂ hasta 20 mm. - Las eficiencias de remoción varían entre 10 y 56% para ozonización y 30 y 83% para perozonización. - Ambos procesos seguidos con una cinética de orden 1° respecto de la DQO en las tasas de extracción. - Biodegradabilidad en la relación, DBO ₅ /DQO, aumentó en un factor de 6 y 23 para ozonización y perozonización, respectivamente durante 20 min. - El efluente tratado fue sometido a un tratamiento biológico de lodos activados. De remoción de DQO Biológica y las eficiencias terminales se mejoraron sensiblemente, en particular con perozonización.	Arslan-Alaton et al. (2004)
Penicilina	COD = 1555 mg/L formulación efluente	El proceso de ozonización Directa e indirecta fotólisis Fenton y Fenton-como Foto-Fenton y foto-Fenton	Ozonización: 2760 mg/(L h) O ₃ pH=3-11.5 Fotólisis: LP UV a 254 nm pH=7 0-40 mM H ₂ O ₂ Photo- y Fenton: LP UV a 254 nm pH=320 mM H ₂ O ₂ 1 mM Fe ²⁺ o Fe ³⁺	BOD ₅ , COD, TOC, HPLC-DAD	Ozonización era dependiente del pH y la más alta DQO y Remoción del COT se produjo en condiciones alcalinas (después de 60 minutos de tratamiento, la DQO máxima extraída fue de 49%). - La Fotólisis ha demostrado ser un método menos eficaz. - COD relativamente mayor y las tasas de eliminación de TOC se obtuvieron con Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ cuando se compara con Fe ³⁺ / H ₂ O ₂ (61% y el 46% de remoción de DQO, respectivamente). - La presencia de luz UV sólo ha mejorado ligeramente el rendimiento del tratamiento. - Mejora de la biodegradabilidad.	Arslan-Alaton and Dogruel (2004)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Penicilina	COD= 710 mg/L formulación efluente	Ozonización	2760 mg/(L h) O ₃ pH= 3-11	BOD ₅ , COD, TOC,	La degradación aumenta con la el incremento de pH (6% en pH=3 a 34% a pH=11). - Biodegradabilidad relación, DBO5/DQO, el aumento en ozonización durante 40 min. La reducción de TOC se mantuvo baja. -Los estudios de la tratabilidad biológica muestran la pobre biodegradabilidad de este efluente.	Cokgor et al. (2004)
Penicilina	COD= 49,913 mg/L Aguas residuales farmacéuticas	microonda mejorado Fenton-like	Poder de Microondas= 100-500 W pH= 1-11 Tiempo de radiación= 2-10 min 3200-19,000 mg/L H ₂ O ₂ 2000-8000 mg/L Fe ₂ (SO ₄) ₃	BOD ₅ , COD, TOC, HPLC-UV, Absorbancia a 254 nm	Los parámetros de funcionamiento fueron investigados y las condiciones óptimas fueron: potencia de microondas de 300 W, tiempo de radiación de 6 minutos, el pH inicial de 4,42, H ₂ O ₂ dosis de 1300 mg / L y Fe ₂ (SO ₄) ₃ 4900 mg / L. - Dentro de las condiciones actuales, la remoción de DQO es 57,53%, y la eliminación de TOC > 40%, 55.06% de degradación. -Las Microondas mejoran la reacción Fenton, y ayudan a tener una mejor eficiencia.	Yang et al. (2009)
Penicilina G	COD= 600 mg/L Formula de efluente	Photo-Fenton-like Fenton-like	Luz Negra (125 W) 5-40 mM H ₂ O ₂ 0.1-5 mM Fe ³⁺ pH=3	BOD ₅ , COD, TOC	En condiciones óptimas (1,5 mM Fe ³⁺ , 25 mM de H ₂ O ₂), que era COD obtuvo 56% y 42% Remoción de COT después de 30 minutos para la foto-Fenton-como y DQO 44% y 35% de TOC la eliminación de Fenton-like. - Ambos procesos seguidos por una cinética de 1 orden respecto a las tasas de remoción de DQO. - Foto-Fenton like es más efectiva que la oscura en términos de efectos de biodegradabilidad mejorada.	Arslan-Alaton and Gurses (2004)
Penicilina G	COD= 200-600 mg/L Formula de efluente	Ozonólisis	600-2600 mg/L O ₃ pH= 3-12	COD, TOC	La ozonización seguida de una cinética de primer orden. - La Eliminación de la DQO se incrementó al aumentar el pH y la dosis de ozono y con la disminución de valor de la DQO inicial. - A pH = 7, 1800 mg / L de O ₃ y después de 1 h, se obtuvo una remoción de COT de 36% y una remoción de DQO del 37%.	Arslan-Alaton and Coglayan (2005)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Penicilina G	COD=600 mg/L Formula de efluente	Ozonólisis	Ozonolisis: 1800 mg/(h L) O ₃ pH=7-12 Perozonolisis: 1800 mg/(h L) O ₃ pH=7-12 10 mM H ₂ O ₂	DBO ₅ , DQO, la prueba de la inhibición de lodos activados.	La remoción de DQO se incrementó al aumentar el pH y en la presencia de H ₂ O ₂ . -La Biodegradabilidad era mejorada por la perozonización a pH=7, pero este pre-tratamiento no elimino por completo la ecotoxicidad, lo que da la inhibición de la gravedad del tratamiento de lodos activados. - La eficiencia de remoción de DQO aumentó de 37% después de 1 hora a pH=7 para ozonización al 76% con perozonización.	Arslan-Alaton and Coglayan (2006)
Penicilina V	COD= 250-1400 mg/L formulación de aguas residuales	Ozonólisis	Ozonolisis: 3 g/(h L) O ₃ pH=3-11 Perozonización: 3 g/(h L) O ₃ pH=70-100 mM H ₂ O ₂	BOD ₅ , COD, TOC, Absorbance at 254 nm	De remoción de DQO se incrementó al aumentar el pH de 3 a 7. La adición de H ₂ O ₂ no tenía ninguna ventaja para la DQO cinética de eliminación durante el ozonización directa. - La Biodegradabilidad representado en términos de DBO ₅ /DQO aumentó. - Después de 60 minutos, la degradación del 40% Se logró (40% Remoción de COT).	Balcio glu and Ötker (2003)



3.4 Glicopéptidos

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referen cias
4. Glicopéptidos						
Bleomicina	44.6 mg/L Agua Destilada	Oxidación electroquímica	Dos de Pt / Ir electrodos NaCl como electrolito 100 mA de corriente	HPLC-UV, microbiológico ensayo con S. Aureus, citotoxicidad y la ensayos mutagénicos	La electrólisis se ha degradado ligeramente y se elimina la citotoxicidad, mutagenicidad y la actividad microbiológica de este antibiótico.	Hirose et al. (2005)



3.5 Imidazoles

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referen cias
5. Imidazoles						
Metronidazole dimetridazole ronidazole Tinidazole	10-30 mg/L El agua destilada, aguas naturales y aguas residuales	Aplicación simultánea de la ozonización y la adsorción	pH= 2-9 0.25-0.50 g/L de carbón activado	HPLC-DAD, TOC, Pruebas de toxicidad con Fischeri	Las degradaciones de ozonización fueron superiores a 90% y 10-20% de remoción de COT. La ozonización genera gran oxidación de los subproductos tóxicos. La presencia de carbón activado durante la ozonización produce un aumento en la tasa de eliminación, una reducción en la toxicidad de oxidación de subproductos es de alrededor del 30% en el TOC.	Sánchez -Polo et al. (2008)
Metronidazole dimetridazole ronidazole Tinidazole	100-600 mg/L El agua destilada, natural las aguas y de aguas residuales	Adsorción/ Bioadsorción en carbón activado	T= 25 °C pH=2-11 0-0.1 M NaCl 1 g/L Carbón activado	Absorbancia de 320 nm	El pH del medio y la concentración del electrolito no influyen en la remoción por adsorción. Los antibióticos no fueron degradados por el microorganismo utilizado en el tratamiento biológico. La presencia de estos microorganismos durante la adsorción aumentó la adsorción/ bioadsorción en el de carbón activado.	Rivera- Utrilla et al. (2009)
Metronidazole dimetridazole ronidazole Tinidazole	150mg/L Agua Destilada	Adsorción en carbón activado	T= 25 °C 0.2-1 g/L Carbón activado pH=7	Absorbancia de 320, 308 y 317 nm	El 90% de eliminación se logró con 1 g / L de carbón activado. - Cinética de 2 ^o orden se ajusta adecuadamente a los datos experimentales.	Méndez -Díaz et al. (2010)
Levamisole	10 mg/L Aguas residuales farmacéuticas	Nanofiltración mediante ósmosis inversa	Ósmosis inversa: membranas XLE y HR95PP nanofiltración: NF90 y HL membranas DESAL	HPLC-DAD	La eliminación del antibiótico por ósmosis inversa y la membrana de nanofiltración es aceptablemente alta (los factores de rechazo > 0,9).	Ko suti c et al. (2007)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Metronidazol	1mg/L Agua deionizada	Directa e indirecta fotólisis Fenton Photo-Fenton	Fotocatálisis: LP UV a 254 nm MP UV a 200-400 nm pH=6 0-50 mg/L H ₂ O ₂ Photo- y Fenton: LP UV at 254 nm pH= 3.5 29.4 mM H ₂ O ₂ 2.94-11.76 mM Fe ²⁺	HPLC-PDAD, Absorbancia de 220 a 230 nm	Fotodegradación exhibiendo pseudo-cinética de orden 1. La irradiación Mp es más eficaz que LP. La Fotólisis directa (6-12% de remoción) fue menos eficaz que la oxidación con UV/H ₂ O ₂ (58-67% de remoción). La oxidación Fenton seguido de una Cinética de 2 ^o orden y la tasa se incrementó con altas concentraciones de Fe ²⁺ . Un aumento en la eficiencia de extracción y en la tasa de reacción se produjo cuando el proceso de foto-Fenton (74-94% de remoción) se compara con la oxidación Fenton (53-76% la eliminación).	Shemer et al. (2006)
---------------------	-----------------------------	---	--	--	--	----------------------------



3.6 Lincosamidas

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referen cias
6. Lincosamidas						
Lincomicina	1 mM Agua Destilada	Ozonólisis	0.06-0.10 mM O ₃ pH=2-9	Absorbancia a 260 nm	Las tasas de reacción de 2 ^o orden aumentaron con el aumento del pH. Se logró la degradación total después de 1 s. Una rápida degradación en torno a un pH neutro.	Qiang et al. (2004)
Lincomicina	10-75 mM Agua Destilada	Fotocatálisis con un semiconductor junto con la nanofiltración	Catalizador de TiO ₂ 0.2 g/L Membrana DL2540C y DK2540C	TOC, HPLC-UV	La foto-oxidación seguida de una cinética de orden 1 ^a . La Lincomicina fue oxidada con éxito por la fotocatálisis. La filtración permitió que la separación de las partículas de fotocatalizador y de lincomicina y sus productos de degradación fueran permeadas.	Augugli aro et al. (2005)
Lincomicina	10-50 mg/L Agua Destilada	semiconductor fotocatálisis	MP UV (125 W) pH=6.0 TiO ₂ (100% anatasa / rutilo=4/1) 1 y 0.4 g/L de catalizador respectivamente	HPLC-UV, TOC, Absorbancia de 200-500 nm	Degradación seguida de una cinética de pseudo primer orden. Después de 5 h, 20% de lincomicina está degradada por la fotólisis. En la presencia de TiO ₂ más del 98% del fármaco fue oxidado dentro de aproximadamente 2 h. Usando TiO ₂ (anatasa / rutilo) como catalizador, se logró la eliminación del 60% de TOC, pero menos una mineralización significativa se observó utilizando 100% anatasa.	Addam o et al. (2005)
Lincomicina	25-50 mg/L Agua Destilada	Oxidación electroquímica	Cátodo de acero inoxidable Ti / Pt, grafito, Ti/IrO ₂ /Ta ₂ O ₅ o 3D GAC como ánodo Na ₂ SO ₄ o NaCl como electrolito	Absorbancia a 200-400 nm, COD, iodométrica titulación, voltamétrica análisis	La Lincomicina fue apenas oxidada (COD eliminación= 30%) con una cinética global lenta, debido a la difícil desprotonación, un requisito previo para el siguiente paso, la transferencia de electrones. La electro-oxidación se encontró que produce una cinética de primer orden. Se han probado diferentes ánodos.	Jara et al. (2007)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Lincomicina	25 mg/L agua destilada y aguas residuales	Photo-Fenton	Luz Negra (Imax= 365 nm) y radiación solar pH=2.5 0.20 mM ferrioxalato, FeSO ₄ , Fe(NO ₃) ₃ 1.0-10 mM H ₂ O ₂	TOC, DOC, HPLC-DAD	La degradación se mejora cuando fue empleado el ferrioxalato, en comparación con Fe (NO ₃) ₃ y FeSO ₄ . Después de 8 minutos de irradiación el antibiótico se eliminó totalmente en la presencia del ferrioxalato, mientras que cuando se utiliza Fe (NO ₃) ₃ , se necesitaron 20 minutos para lograr la misma degradación. Se observó una remoción del 94% de COT después de 60 minutos de irradiación cuando se utiliza ferrioxalato, mientras que utilizando el Fe(NO ₃) ₃ se logró solo el 21% de remoción de COT.	Bautitz and Nogueira (2010)
--------------------	--	--------------	--	-----------------------	--	--------------------------------------



3.7 Macrólidos

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referen cias
7. Los macrólidos						
Avilamicina Tilosina	COD= 7000 mg/L Agua residual Farmacéutica.	Proceso anaeróbico	Reactor de flujo anaeróbico pH =6.5-7.8 V=11 L dividida en cuatro etapas de 2.75 L Tiempo de retención=2- 4 días	HPLC-UV, COD	El diseño por etapas ha facilitado la eficiencia en el tratamiento de estas aguas residuales con una reducción del 70-75% de DQO. Fue alcanzado un promedio de 95% de reducción de la tilosina, lo que indica que este antibiótico podría ser degradado fácilmente en un reactor con sistema anaeróbico.	Chelliap an et al. (2006)
azitromicina La claritromicina eritromicina Roxitromicina	COD= 360 or 590 mg/L Dos diferentes efluentes EDAR	El tratamiento primario: proyección Desarenador aireado Clarificador El tratamiento secundario: de lodos activados membrana del reactor (1) o en lecho fijo- reactor (2) Clarificador La arena de filtración	de lodos activados tratamiento con V= 5600 m ³ , t=15 h membrana del reactor con V=16 m ³ t=13 h El filtro de arena con V=288 m ³ , t=25 min de lodos activados tratamiento con V=9100 m ³ , t=31 h Reactor de lecho fijo con V=1500 t=1 h El filtro de arena con V=360 m ³ , t=6-8 h	LC-MS	Se ha estudiado un tratamiento previo al de los lodos activados en una planta de tratamiento. El biorreactor consistió en un compartimiento con agitación anaeróbica y una cascada de desnitrificación y nitrificación. Se observaron eliminaciones similares en el tratamiento secundario de los dos sistemas convencionales de lodos activados y un reactor de lecho fijo. Se obtuvieron diversos resultados para los macrólidos investigados.	Göbel et al. (2007)
azitromicina La claritromicina Roxitromicina	2 mg/L Picos de efluentes de la EDAR	Ozonólisis	2 columnas operando en serie 0.5-5mg/L O ₃ pH=7	LC-MS	La degradación siguió una cinética de 2 ^o orden. 90-99% de degradación de la dosis de O ₃ > 2 mg / L. Los sólidos en suspensión han revelado un efecto menor sobre la eficiencia de remoción.	Huber et al. (2005)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

La claritromicina	1x10 ⁻⁴ M Agua destilada	Ozonólisis	1x10 ⁻⁵ M O ₃ pH=3.2-4.4	LC-MS, absorbancia en la inhibición de 260 nm en la <i>P. putida</i>	La ozonización ha seguido una tasa de reacción de orden 2 y la tasa se incrementó al aumentar el pH. Los subproductos de reacción se determinaron y eran menos inhibidores que el fármaco original.	Lange et al. (2006)
Eritromiscina	10 ng/L Efluente ETAP	Aclaración, La cloración y filtración con CAG	Aclaración: 2 tanques de clarificación operando en paralelo FeCl ₃ como coagulante pH=4.5-5.5 Microarena de inyección El tiempo de contacto= 15-20 min cloración: La adición de NaClO tiempo 200-300 min Filtración con CAG: 8 bancos de filtros que operan simultáneamente El tiempo de contacto=1.5-3 min	LC-MS	La clarificación disminuyó la concentración de este antibiótico con una extracción del 47%. La eliminación moderada de este compuesto hidrófilo de la fase acuosa durante aclaración puede explicarse por la coagulación de cloruro férrico, lo que resulta en la base o hidrólisis ácida. Después de la aclaración, las muestras de agua fueron sometidas a un proceso de desinfección. En este proceso se logró la eliminación del 92%. Finalmente, el agua clorada del proceso de desinfección se hizo pasar por filtros de GAC. Y finalmente se obtuvo una eliminación total.	Stackelberg et al. (2007)
eritromicina tilosina	40 mg/L Picos de agua destilada Aguas farmacéuticas residuales	Ozonólisis	pH= 3-11 H ₂ O ₂ /O ₃ molar proporción 0.5-18	LC-MS	La adición de H ₂ O ₂ ha acelerado la degradación (relación molar óptima H ₂ O ₂ /O ₃ de 5). La ozonación de aguas residuales resultó en 97% de eliminación después de 10 min y una completa degradación en 20 para todos los compuestos.	Lin et al. (2009)
Roxitromicina	0.5mM Puntas de agua de rio y agua de pozo	Ozonólisis	0.1-2 mg/L O ₃ pH=8	HPLC-UV	La oxidación seguida de una cinética de 2 ^o orden. La matriz de agua afecta a la estabilidad del ozono, la formación de radicales y la compactación da una eficiencia de remoción > 90%.	Huber et al. (2003)



3.8 Quinolonas

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referen cias
8. Las quinolonas						
Ciprofloxacino	0.15mM Agua Ultrapura	Foto-Fenton utilizando un grupo heterogéneo catalizador	HP UV a 280 y 260 nm pH= 3-10 0-60 mM H ₂ O ₂ Fe-Lap-RD catalizador 0-1.5 g/L catalizador	TOC, COD, HPLC- DAD	La degradación fue mejorando con el aumento de la concentración de H ₂ O ₂ y el catalizador de carga. Un pH óptimo era de 3. En óptimas condiciones se logró una conversión completa y se alcanzó el 57% de mineralización en 30 minutos. El método foto-Fenton fue seguido por una cinética de primer orden.	Bobu et al. (2008)
Ciprofloxacino	23-136 µM Agua deionizada	Ozonólisis	Condiciones de la ozonización condiciones: 660-3680 mg / L de O ₃ pH = 3-10 T = 6.0-62.0° C Perozonización: 2500 mg / L de O ₃ pH = 3-10 T = 27.5°C 2-990 µM H ₂ O ₂	HPLC-UV	La ozonización y perozonización de la ciprofloxacina se puede describir bien por una cinética de primer orden. La más alta tasa de degradación se obtuvo a la más alta concentración de ozono y menos concentración del fármaco (Se alcanzó el 95% de degradación entre 60 y 75 min). No se encontró efecto en la temperatura. En la perozonización, la adición de pequeñas cantidades de H ₂ O ₂ (2-50 µM) aumentó la degradación de la ciprofloxacina.	De Witte et al. (2009)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Ciprofloxacina Norfloxacina Ofloxacina	30 ng/L Agua de la superficie del río	Coagulación / flocculación / sedimentación La arena de filtración Ozonización Filtración con carbón activado, fotólisis directa.	coagulación: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 94-200 g/m ³ coagulante pH= 5.0 La arena de filtración: superficie cargar =12 m/h pH = 7.3 El proceso de ozonización: 3 columnas en serie 1 mg / L de O ₃ El tiempo de contacto= 30 min pH= 7.3 Filtración con CAG: 2 etapa del proceso Chemvion Filtrisorb de carbono El tiempo de contacto = 36 min Fotólisis directa: Dosis UV de 250 J/m ²	LC-MS	En la coagulación no se encontraron efectos en la remoción de norfloxacina y ofloxacina. Solo el 30% de ciprofloxacina fue eliminado del efluente. La filtración rápida en arena y carbón activado granular no logró quitar significativamente estos productos farmacéuticos solo alrededor del 10%. La concentración de las drogas no se ve afectada por una fotólisis directa. Ozonización era una técnica eficiente para la eliminación de la mayor parte de los compuestos estudiados. La ciprofloxacina fue reducida sólo en un promedio de 16%.	Vieno et al. (2007)
---	--	---	--	-------	--	---------------------



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Enrofloxacin	COD= 250-1400 mg/L formulación de aguas residuales	Ozonólisis	El proceso de ozonización: 3 g / h L) O ₃ pH=3-11 Perozonización : pH= 7 0-100 mM H ₂ O ₂	BOD ₅ , COD, TOC, Absorbancia de 254 nm	La remoción de la DQO aumento con el aumento del pH de 3 a 7. La adición de H ₂ O ₂ no aventaja la cinética de remoción de la DQO en la ozonización directa. La biodegradabilidad aumento representada en términos de DBO ₅ /DQO. Se logró la eliminación del 95% de (45% TOC) después de 60 minutos.	Balcio glu and Ötker (2003)
Enrofloxacin	50-200 mg/L Agua destilada y desionizada	adsorción junto con ozonización	pH= 5-10 T= 28-50° C Zeolita como adsorbente 0,75 g de adsorbente El tiempo de contacto = 24 h 1430 mg / h O ₃ El tiempo de contacto= 10.30 min	Absorbancia a 271, 272 y 275 nm	Eliminación de enrofloxacin fue aumentado por la disminución del pH y el aumento de la temperatura. Los datos de equilibrio de absorción fueron ajustados con el modelo de la isoterma de Langmuir. Fue absorbido el 80% de enrofloxacin en la zeolita. En la suficiente concentración el ozono fue capaz de descomponer por completo la enrofloxacin absorbida en la zeolita.	Ötker and Akmehtmet-Balcio glu (2005)
Enrofloxacin	10 mg/L Formulación de aguas residuales	Nanofiltración mediante ósmosis inversa	Ósmosis inversa: XLE y HR95PP membranas nanofiltración: NF90 y Desal HL membranas	HPLC-DAD	La eliminación del antibiótico mediante la ósmosis inversa utilizando una membrana de nanofiltración es aceptable por tener factores de rechazo > 0,972.	Vieno et al. (2007)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Enrofloxacin	1580 mg/L Agua residual sintética	Diamantes conductivos, oxidación electroquímica ozonización y oxidación Fenton.	Oxidación electroquímica mediante un diamante conductor: Diamante como anodo y acero inoxidable como cátodo T=35 °C Ozonización: 0.5 L/min O ₃ Ley de flujo T= 25 C Oxidación Fenton: pH= 3 FeSO ₄ ·7H ₂ O como catalizador	COD, TOC	En los tres procesos se puede reducir el contenido orgánico del agua residual sintética contaminada con enrofloxacin. La oxidación electroquímica mediante el conductor de diamante es el más eficiente en términos de tecnología de mineralización, pero no sobre la remoción de DQO, que es más eficientemente por ozonización. La alta eficiencia en términos de uso de oxidante se obtiene a través de la oxidación Fenton durante el período inicial indica que este proceso es muy eficiente en la eliminación del antibiótico, pero rápidamente conduce a la formación de compuestos refractarios.	Guinea et al. (2009)
Enrofloxacin	158-790 mg/L Agua Ultrapura	La oxidación anódica con electrogeneramiento de H ₂ O ₂ Electro-Fenton Fotoelectrones-Fenton mediante radiación solar.	Pt o boro dopado- Diamante (BDD) como ánodo El carbono-PTFE con cátodo de 12 mL /min O ₂ luz UVA con λ _{max} = 360 nm 0,05 M Na ₂ SO ₄ 0.1-0.5 mM Fe ²⁺ pH=3.0 T= de 35 °C	TOC, HPLC-DAD	Todos los procedimientos son menos potentes utilizando Pt como ánodo. - En el reactor de tanque agitado utiliza BDD como ánodo, y se logró: (i) la eliminación del 67% en el TOC oxidación anódica con electrogenerado de H ₂ O ₂ (ii) la eliminación del 78% en el TOC Electro-Fenton (iii) la eliminación del 96% en el TOC fotoelectrones-Fenton (iv) la eliminación del 97% de TOC en energía solar fotoelectrones-Fenton - En el flujo de recirculación del lote del reactor usando BDD como ánodo, se logró: (i) la eliminación del 28% de TOC en oxidación anódica con electrogenerado de H ₂ O ₂ (ii) la eliminación del 45% en el TOC Electro-Fenton (iii) 86% fotoelectrones-Fenton	Guinea et al. (2010)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Flumequina	19.1-95.7 mM Agua destilada	Fotocatálisis con un semiconductor	Lampara UV (20 W) pH=3-10 0.5-1.5 g/L TiO ₂ 0.17-0.83 mM H ₂ O ₂	Absorbancia a 331 nm, HPLC, TOC, GC/MS, antibacteriano prueba con E. coli	El tiempo necesario para eliminar completamente la flumequina bajo condiciones optimizadas (pH = 6, la ausencia de H ₂ O ₂ y baja carga de óxido de titanio), fue de 30 min. La mineralización después de la irradiación de 60 minutos fue de alrededor de 80%. Los productos de oxidación no son biológicamente activos. El método tiene la ventaja que después de un corto periodo de tratamiento, los subproductos pueden ser tratados por los sistemas biológicos convencionales.	Palominos et al. (2008)
El ácido nalidíxico	45 mg/L Agua destilada	Solar foto-Fenton combinado con tratamiento biológico	Solar photo-Fenton: - pH 2.6-2.8 - 20 mg/L Fe ²⁺ - 200-400 mg/L H ₂ O ₂ - energía solar UV Tratamiento biológico: - Lodo activado - Flujo de Operación 500 L / h	HPLC-UV, TOC, DOC, Prueba toxicological con V. fischeri	Después de 200 minutos, se logró la degradación total del antibiótico Después de 400 minutos se logró el 90% de mineralización. El tratamiento Foto-Fenton ha mejorado con éxito la biodegradabilidad. La eficiencia global en la combinación de energía solar foto-Fenton y la biomasa inmovilizada en el reactor con sistema funcionando en modo batch eliminó el 95% de DOC, de los cuales 33% se realizó por el tratamiento con energía solar foto-Fenton y 62% por el tratamiento biológico.	Sirtori et al. (2009)
ofloxacina	5-10 mg/L Agua Ultrapura	Fotocatálisis con un semiconductor junto con la nanofiltración.	LP UV (125 W) TiO ₂ como catalizador 1 g/L como catalizador Membrana NTR7410, PAN GKSS HV3IT, N30F y NF PES 10	Absorbancia a 230-280 nm	La degradación siguió una cinética de primer orden. Con un pH = 6, se absorbió el 54% del antibiótico sobre el catalizador. Mediante la fotocatálisis se logró el 66% de la degradación. La filtración separó las partículas de catalizador, pero no los subproductos de la reacción desde el permeado.	Molinari et al. (2006)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

ofloxacina	25-50 mg/L Agua destilada	Oxidación electroquímica	La celda electrolítica: - Acero inoxidable placa como cátodo - Ti / Pt, grafito, Ti/IrO ₂ /Ta ₂ O ₅ o 3D GAC como ánodo - Na ₂ SO ₄ y NaCl electrólito - 1.5-400 A/m ² actual	Absorbancia a 200-400 nm, COD, iodométrica titulación, Análisis voltamétrico.	Se probaron diferentes ánodos. La ofloxacina fue eficiente oxidando el (99,995%) por sobre los ánodos probados. La electro-oxidación se produjo con una cinética de primer orden.	Jara et al. (2007)
-------------------	------------------------------	--------------------------	---	---	---	--------------------



3.9 Derivados de Quinoxalina

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referen cias
9. Derivado de Quinoxalina						
El carbadox	50 mg/L Puntas de agua desionizada / agua destilada y el río de superficie agua	Coagulación / floculación / sedimentación El exceso de cal / carbonato de sodio reblandecimiento en polvo carbón activado sorción La cloración El proceso de ozonización Fotólisis directa con intercambio de iones. Osmosis inversa	coagulación: Al ₂ (SO ₄) ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0-170 mg / L de coagulante Tiempo de tratamiento = 3 h 21min El exceso de cal / soda ablandamiento de cenizas: Cal = 232 mg/l La ceniza de soda = 191 mg / L como CaCO ₃ pH = 11,3 Absorción: Calgon WPH Pulv PAC adsorbente 0-50 mg / L PAC El tiempo de contacto = 4 h cloración: 1,0 mg / L Cl ₂ (pH = 7,5) El proceso de ozonización: 7.1 mg/L O ₃ (pH = 7.5) Fotólisis directa:	HPLC-UV	Coagulación / floculación / La sedimentación, el exceso de cal / ablandamiento de la ceniza de soda, directa fotólisis e intercambio iónico eran todos relativamente ineficaz métodos de eliminación del antibiótico. El porcentaje de eliminación de este antibiótico fue mayor que 90% para el PAC de dosis de 50 mg / L. La oxidación junto con ozono y cloro en dosis típicas fue efectiva en la eliminación del antibiótico estudiado (> 90%). La ósmosis inversa fue eficaz en la eliminación del compuesto estudiado con rechazo mayor que los niveles 90%. Sin embargo, este proceso por lo general no es económico.	Adams et al. (2002)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

LP UV a 254 nm
(pH = 7,5)
El intercambio de
iones:
0,66 g de ácido
fuerte catión
fuerte-base y
aniones resinas
(pH = 7)
Ósmosis inversa:
acetato de
celulosa
membrana



3.10 Sulfonamidas

Antibiótico	Concentración / Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referencias
10. sulfonamidas						
sulfacetamida Sulfadiazina sulfametoxazol sulfatiazol	0.1 mM Agua destilada	Catálisis con semiconductor	UV a 366 nm Catalizador TiO ₂ 2.5 g/L	HPLC-UV, DBO5, TOC, microbiológicos ensayo con C. vulgaris	Todos los medicamentos fueron completamente degradados después de 300 minutos de irradiación. Remoción de COT varió entre 30 y 70%. Los productos intermedios son más biodegradables y menos tóxicos que los compuestos originales.	Baran et al. (2006)
Sulfacloropiridina sulfadimetoxina sulfamerazina sulfametazina sulfametoxazol sulfamonometoxina sulfatiazol	10 mg/L El agua desionizada	El intercambio de iones	La auto-descomposición: pH= 7.0 T= de 25°C tiempo de tratamiento= 15 días resina de MIEX resina: pH= 7.0 T= de 25° C 0.5-5.0 mL / L de resina Tiempo de tratamiento = 24 h	HPLC-DAD	Auto-descomposición fue lenta y cantidades considerables de antibióticos (4.1-7.3 mg/L) todavía se mantuvo después de 15 días. El tratamiento MIEX fue eficaz para la eliminación de estos fármacos a través de intercambio de iones (aprox. 90% de eliminación), pero se observaron interferencias orgánicas. Este tratamiento fue ineficaz para la eliminación de sulfamerazina y sulfametazina. Los compuestos con fuerte electronegatividad eran fáciles de quitar por el tratamiento MIEX.	Choi et al. (2007)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Sulfachloropyridazine	50 mg/L	coagulación / floculación / sedimentación	coagulación: $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$	HPLC-UV	Coagulación / floculación / La sedimentación, el exceso de cal / ablandamiento de la ceniza de soda, directa fotólisis e intercambio iónico eran todos relativamente ineficaz	Adams et al. (2002)
sulfadimetoxina	Puntas de agua destilada	El exceso de cal / carbonato de sodio	0e170 mg / L de coagulante tiempo de tratamiento=3 h 21		métodos de eliminación del antibiótico. El porcentaje de eliminación de este antibiótico fue mayor que 90% para el PAC de dosis de 50 mg / L.	
sulfamerazina	/	reblandecimiento en polvo	El exceso de cal / ceniza de soda		La oxidación con ozono tanto y cloro en dosis típicas fue efectivo en la eliminación del antibiótico estudiado (> 90%)	
sulfametazina	agua destilada	o en polvo	cal=232 mg / L como $CaCO_3$		La ósmosis inversa fue eficaz en la eliminación del compuesto estudiado con rechazo mayor del 90%. Sin embargo, este proceso por lo general no es económico.	
sulfatiazol	y agua superficial de río	absorción de carbono	La ceniza de soda= 191 mg /L como $CaCO_3$			
		La cloración	pH=11,3			
		El proceso de ozonización	Absorción:			
		fotólisis directa	Calgon WPH Pulv			
		El intercambio de iones	PAC como adsorbente			
		La ósmosis inversa	0-50 mg / L PAC			
			El tiempo de contacto= 4 h			
			cloración 1,0 mg / l Cl_2 (pH=7.5)			
			El proceso de ozonización:			
			7,1 mg / l (pH O_3 7.5)			
			Fotólisis directa:			
			LP UV a 254 nm (pH=7.5)			
			El intercambio de iones: 0,66 g de ácido fuerte catión fuerte-base y aniones resinas (pH=7)			
			Ósmosis inversa:			
			Membrana de acetato de celulosa			



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Sulfachloropyridazine sulfadimetoxina sulfamerazina sulfametazina sulfametizol sulfametoxazol sulfatiazol	10 mg/L agua destilada enriquecida con de cloruro de calcio, ácido húmico y NaCl	Nanofiltración	Membranas NF 200 (14.6 cm ² de area) pH=7 T= 20 C	LC-MS	El grupo de antibióticos de sulfamidas mostraron una lenta cinética de adsorción y relativamente menos masa de adsorción, aumentando a sólo 11-20% después de 90 minutos. La materia orgánica, salinidad y el tipo de antibiótico afectada por la membrana de rechazo.	Koyuncu et al. (2008)
Sulfadiazina Sulfamethoxazole sulfapiridina sulfatiazol	2 mg/L Puntas de efluentes de EDAR	Ozonólisis	2 columnas operando en serie 0.5-5 mg/L O ₃ pH=7	LC-MS	La degradación siguió una cinética de segundo orden. 90-99% de la degradación por dosis de O ₃ > 2 mg / L. Los sólidos en suspensión revelaron que tienen un menor efecto en la eficiencia de remoción.	Huber et al. (2005)
Sulfadiazina sulfadimetoxina sulfamerazina sulfatiazol	15 mg/L Agua destilada	Fotocatálisis con un semiconductor	UV a 340-400 nm TiO ₂ como catalizador 200 mg/L de catalizador T= 50 C	LC-conductímetro, LC-MS	Después de 30 minutos de irradiación, la sulfadimetoxina y sulfatiazol fueron completamente degradados. Se lograron eficiencias de 80 y 90% de eliminación para sulfadiazina y sulfamerazina, respectivamente. LC / MS se utilizó para identificar los productos intermedios y el mecanismo de reacción.	Calza et al. (2004)
Sulfadiazina sulfaguanidina sulfametazina	10 mg/L Aguas residuales farmacéuticas	Nanofiltración mediante ósmosis inversa	Ósmosis inversa:membranas XLE y HR95PP nanofiltración:membranas NF90 y Desal HL	HPLC-DAD	La eliminación del antibiótico por ósmosis inversa y la membrana de nanofiltración tuvieron un rechazo aceptablemente alto (rechazo factor de > 0.989).	Ko sutic et al. (2007)
sulfadimetoxina sulfametazina sulfametoxazol	40 mg/L Pinchos destilada agua y farmacéutico de aguas residuales	Ozonólisis	pH=3-11 H ₂ O ₂ /O ₃ reacción molar=0.5-18	LC-MS	La adición de H ₂ O ₂ aceleró la degradación (H ₂ O ₂ /O ₃ óptima relación molar de 5). La ozonización de las aguas residuales farmacéutica resultó en la degradación completa en 20 min para todos los compuestos.	Lin et al. (2009)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

sulfametazina	10-70 mg/L Agua destilada	Fotocatálisis con un semiconductor	UV a 350-400 nm pH=4.8 0-800 mg / L de H ₂ O ₂ TiO ₂ (anatasa / rutilo=3.6 / 1 o 100% anatasa), TiO ₂ Na o catalizador ZnO 0-4 g / L catalizador	Absorbancia de 260 nm, TOC, DOC	La degradación siguió un orden cinético de pseudoprimer orden. El aumento en el catalizador cantidad y la presencia de H ₂ O ₂ ha mejorado la tasa de degradación. El TiO ₂ es más eficaz que el ZnO para la eliminación del fármaco y la mineralización. Con 1 g/L de TiO ₂ se logró 95% de degradación (en 120 minutos) y DOC 85% de remoción (en 350 min). Con 1 g/L de ZnO se logró degradación total (en 120 min) y 30% DOC extracción (350 min).	Kaniou et al. (2005)
sulfametazina	50 mg/L Agua deionizada	Photo-Fenton	Lámpara de luz solar (400-580 nm) pH=3 176-1024 mg / L de H ₂ O ₂ 12-68 mg / L Fe ²⁺	HPLC-DAD, TOC, los ensayos con bacterias	Para lograr el máximo de TOC extracción (60%) y el total de la degradación era necesario utilizar 600 mg / L de H ₂ O ₂ , 50 mg / l Fe ²⁺ . Después de 2 minutos, la degradación total de de sulfametazina se logró. Se ha establecido que toxicidad aumenta durante su 1 ^a etapas de reacción.	Pérez- Moya et al. (2010)
sulfametizol sulfametoxazol Sufamoxole sulfatiazol sulfisoxazol	100 mM Agua destilada y agua de río	Fenton y fotólisis directa.	Fotólisis directa: La irradiación de la luz solar natural o MP UV (175 W) pH= 2.5-11 Fenton: pH= 3 H ₂ O ₂ al 30% 40 mM Fe ²⁺	HPLC-UV, LC-MS	La Fotólisis directa se encontró que es altamente dependiente del pH. sulfametoxazol y sulfisoxazol se fotodegradaron más fácilmente en medios ácidos, mientras que sulfametizol y sulfatiazol fueron degradados en medio básico. Las sulfamidas fueron degradadas en su totalidad por el reactivo Fenton. LC / MS se utilizó para identificar los productos intermedios y el mecanismo de reacción.	Boreen et al. (2004)
sulfametoxazol	0.5 µM Agua de río y de lago	Ozonólisis	0.1-2 mg/L O ₃ pH=8	HPLC-UV	La oxidación fue seguida por una cinética de segundo orden. La matriz de agua afecta la estabilidad del ozono y la formación de radicales. El porcentaje en la eficiencia de remoción es > 90%.	Huber et al. (2003)
sulfametoxazol	0.2-0.6 µg/L Puntas de efluentes	Ozonólisis	5-15 mg/L O ₃	LC-MS	Eficiencia% de remoción > 90%. La ozonización reveló adecuado para oxidar este componer e inactivar microorganismos de interés (92% de degradación).	Ternes et al. (2003)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

sulfametoxazol	5-500 μ M El agua desionizada enriquecida con materia orgánica y bicarbonatos	Fotocatalisis con un semiconductor	Luz UV a 324-400 nm pH=3-11 TiO ₂ (anatase/rutile =9/1 or 100% anatase, 100% rutile) catalyst 0.01-1 g/L catalyst	HPLC-PDA, DOC	La degradación del sulfametoxazol fue influenciada por una concentración inicial de la droga, la fase del catalizador y la concentración, el pH y la matriz de agua. La degradación fue seguida por una cinética de pseudoprimer orden. Una fase mixta fue más reactiva que el rutilo o la anatasa puros. Después de 60 minutos se logró una degradación total.	Hu et al. (2007)
sulfametoxazol	25-200 mg/L Agua destilada	Fotocatalisis con un semiconductor	Luz UV a 240-310 nm pH= 2-11 Catalizador: TiO ₂ 0-2 g/L de catalizador	HPLC-PDA, DOC, BOD ₅ , COD, TOC	La degradación y la mineralización se incrementaron, aumentando la dosis del catalizador (360 min, 2,0 g / l TiO ₂ , pH = 5, Se degradó el 90% y 40% de eliminación de TOC). El pH no influyó significativamente en la eliminación del fármaco, pero la eliminación de TOC sufrió una mejora con el aumento del pH. Baja biodegradabilidad del efluente. LC / MS se utilizó para identificar los productos intermedios y el mecanismo de reacción.	Abellán et al. (2007)
sulfametoxazol	200 mg/L Agua destilada	Foto-Fenton	Luz negra de 365 nm 50-1000 mg/L H ₂ O ₂ 10 mg/L Fe ²⁺ pH=2.8	DBO ₅ , DQO, TOC, HPLC-UV, la toxicidad prueba de Fischeri, consumo de oxígeno	La degradación del fármaco, la mineralización y la biodegradabilidad se mejoró con el aumento del H ₂ O ₂ concentración. Usando H ₂ O ₂ <400 mg/L, el proceso produce intermediarios con suficiente no toxicidad y sin efectos de inhibición. Se logró una remoción de COT de 50% con 400 mg/L, así como una remoción de DQO de 75%.	González et al. (2007)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

sulfametoxazol	30 ng/L Efluente de ETAP	Clarificación Cloración Filtración GAC	Aclaración: 2 tanques de clarificación operando en paralelo, FeCl ₃ como coagulante pH= 4.5-5.5 Microsand de inyección El tiempo de contacto=15-20 min cloración: La adición de hipoclorito de sodio El tiempo de contacto= 200-300 min Filtración con CAG: 8 bancos de filtros que operan simultáneamente El tiempo de contacto = 1.5-3 min	LC-MS	La clarificación disminuyó la concentración media de este antibiótico con una extracción del 33%. Después de la clarificación, Las muestras de agua fueron sometidas a un proceso de desinfección, y así se logró el 100% de la desinfección.	Stackel berg et al. (2007)
sulfametoxazol sulfapiridina	COD= 360 o 590 mg/L Dos diferentes efluentes WWTP	El tratamiento primario: proyección Desarenador aireado Clarificador El tratamiento secundario: de lodos activados Membrana reactor (1) o reactor de lecho fijo (2) Clarificador La arena de filtración	Planta de tratamiento 1:El tratamiento de lodos activados con V=5.600 m ³ , t=15h membrana del reactor con V=16 m ³ , t=13 h El filtro de arena con V=288 m ³ , t=25 min Planta de tratamiento 2:El tratamiento de lodos activados con V=9.100 m ³ , t=31h Reactor de lecho fijo con V=1500 m ³ , t =1 h El filtro de arena con V=360 m ³ , t=6-8 h	LC-MS	En la planta de tratamiento 1, se estudió el pre- tratamiento con lodos activados. El Biorreactor consistió en un compartimiento agitado anaeróbico y una desnitrificación y nitrificación en cascada. Se observaron eliminaciones similares en el segundo tratamiento de los sistemas convencionales de lodos activados y un reactor de lecho fijo. Se obtuvieron resultados variables para las sulfonamidas. Estos compuestos fueron detectados en efluentes secundarios.	Göbel et al. (2007)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

sulfametoxazol	200 mg/L Agua destilada	Ozonólisis	0.15-1.5 g/L O ₃ pH=3-11	HPLC-UV, COT, DQO, DBO ₅ , absorbancia a 254 nm, la toxicidad a Fischeri	La ozonización siguió una cinética de segundo orden. El rendimiento de los procesos aumentó con el aumento del pH. La temperatura no tuvo ningún efecto significativo sobre la degradación. Después de 60 minutos de ozonización con 1,5 g / L de O ₃ , que era alcanzado un fármaco completa degradación con un aumento en la biodegradabilidad y baja mineralización (COT la eliminación W18%). La ecotoxicidad se mantuvo prácticamente sin cambios. Los subproductos fueron identificados por medio de LC-MS.	Dantas et al. (2008)
sulfametoxazol	50 ng/L Pidos de las aguas subterráneas	nanofiltración y ósmosis inversa	Poliamida de Película Delgada Membranas de material Compuesto Ósmosis Inversa: 486 m ³ / h de caudal del flujo 356 m ³ / h El flujo de permeado Dos Fases Paralelas (240+120 Membranas) nanofiltración: 360 m ³ / h de flujo de Alimentación 234 m ³ / h El flujo de permeado Dos Etapas Paralelas (186+Membranas 90)	HPLC-MS	Excelente rendimiento global tanto de nanofiltración como de la osmosis inversa, con altos porcentajes de rechazo (> 95%).	Radjeno vi c et al. (2008)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

sulfametoxazol	10 mg/L Agua destilada Agua destilada + nitrato (10 y 20 mg/L) agua de mar	Fotólisis	Simulador solar ($\lambda < 290$ nm)	HPLC-UV, LC-MS, DOC, Prueba de toxicidad fisheri y Magna	La presencia de nitrato en agua destilada no afecto la velocidad de degradación. El 98% de la concentración inicial en el agua destilada se separó después 30 h de irradiación. No hay variación DOC fue observado, demostrando la formación de intermediarios. En las soluciones de agua de mar, se observó una cinética más lenta, donde después de 7h sólo una ligera reducción en el concentración de antibiótico (14%) se produjo. LC / MS se utilizó para identificar los productos intermedios y la reacción mecanismo. Los productos generados de la fototransformación presentan alta toxicidad.	Trovó et al. (2009)
sulfametoxazol	50 mg/L agua destilada agua de mar	Solar foto- Fenton	Lámpara a 290 nm pH= 2.5-9.0 30-210 mg/L de H ₂ O ₂ 2.6-10.4 mg/L Fe ²⁺	HPLC-UV, HPLC- MS, DOC, Exámenes de toxicidad	La degradación y la mineralización se obstaculizaron fuertemente en agua de mar en comparación con agua destilada. El aumento en la concentración de hierro mostro una ligera mejoría en la degradación de contaminantes y la tasa de mineralización. El aumento de la concentración de H ₂ O ₂ de hasta 120 mg/L en agua destilada redujo la toxicidad de la muestra. La eliminación del COD obtenido era alrededor del 80% para el agua destilada agua y 50% para el agua de mar.	Trovó et al. (2009)



3.11 Tetraciclinas

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referen cias
11. Las tetraciclinas						
clortetraciclina Democycline doxiciclina meclociclina Minociclina oxitetraciclina La tetraciclina	10 µg/L El agua desionizada	El intercambio de iones	La auto- descomposición: pH=7.0 T= de 25° C tiempo de tratamiento =15 días MIEX. resina de tratamiento: pH=7.0 T= de 25° C 0.5-5.0 mL / L de resina tiempo de tratamiento= 24 h	HPLC-DAD	La Auto-descomposición fue lenta y las cantidades considerables de antibióticos (6.1-7.8 mg/L) todavía se mantuvo después de 15 días. Una excepción fue la minociclina y oxitetraciclina, que se redujeron a 0,7 y 2.2 mg/L, respectivamente. El tratamiento MIEX. fue eficaz para la eliminación de estos medicamentos a través del intercambio de iones (remoción > 80%), pero se observó una interferencia orgánica. Los compuestos con fuerte electronegatividad eran más fácilmente de quitar por el tratamiento MIEX.	Choi et al. (2007)
clortetraciclina	COD= 52, 240-49, 100 mg/L Líquido de estiercol	Digestión Anaerobia	pH= 7.5 T= 35 °C Tiempo de tratamiento=33 días	LC-MS	La concentración de fármaco disminuyó aproximadamente 75%.	Arikan (2008)
clorotetraciclina doxiciclina oxitetraciclina La tetraciclina	10 mg/L agua destilada enriquecida con de cloruro de calcio, ácido húmico y NaCl	Nanofiltración	NF 200 membranas (14.6 cm ² area) pH= 7 T=20 C	LC-MS	Después de 90 min, la degradación de las tetraciclinas varió entre 50 y 80%. La materia orgánica, salinidad y el tipo de antibiótico afecta el rechazo de la membrana.	Koyuncu et al. (2008)
clortetraciclina demeclocycline doxiciclina meclociclina Minociclina oxitetraciclina La tetraciclina	10 mg/L (adsorption studies) 100 mg/L (coagulation) Agua del río	Coagulación Adsorción con carbon activado.	coagulación: Pacl (5-60 mg/L) El tiempo de contacto = 5 min Filtración con CAG: Calgon F400 y De coco basada en carbono	LC-MS, DOC	En la coagulación, la eliminación la eficiencia se ha mejorado con el aumento de PACL. La coagulación puede eliminar el 43-94% de los medicamentos del agua sintética (40 mg/L coagulante), pero en el agua de río la eficiencia de la remoción se deterioró ligeramente (44-67%), debido a la interferencia por la producción orgánica. Con el carbón activado, más del 68% de las tetraciclinas.	Choi et al. (2008)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

clortetraciclina oxitetraciclina La tetraciclina	20-110 µM Agua destilada	Adsorción con óxido de aluminio.	0.8-3.5 g/L Al ₂ O ₃	HPLC-DAD, LC-MS	Se produce una rápida adsorción en las primeras 3 h (40 µM antibióticos, 1,78 g/L Al ₂ O ₃ pH= 5, T= de 22° C). El porcentaje de adsorción fue de 43% para la tetraciclina, 57% clortetraciclina y 44% oxitetraciclina.	Chen and Huang (2010)
oxitetraciclina	1000 mg/L (COD= 10000 mg/L) Aguas residuales farmacéuticas	Ultrafiltración por ósmosis inversa	Ósmosis Inversa: - Membrana NTR-7450 - Membrana NTR-7459 - Area= 155 cm ² - T=21-23 C - Presión de Operación=1.8 MPa - Reducción de Volume=3.5 Ultrafiltration: - Celda agitada - 3,10,30,50 K Da membranas cut-off - Presión de Operación= 0.3 MPa - Volume de reducción=10	Absorbancia a 480 nm, COD, TOC	Utilizando ósmosis inversa el contenido orgánico en el permeado se redujo del COD= 10000 mg/L para menos de 200 mg/L (98% de eliminación). La oxitetraciclina es redujo de 1000 mg/L inferior a 80 mg/L (87,5% eliminación) y se concentró más de 3 veces en el producto retenido. Con el tratamiento adicional de ultrafiltración por membranas 3K, el antibiótico relación de recuperación fue mayor del 60% y la pureza del superior al 80%.	Li et al. (2004)
oxitetraciclina	10 mg/L Aguas residuales farmacéuticas	Ósmosis inversa mediante nanofiltración	Ósmosis inversa: XLE y HR95PP Nanofiltración con membranas: NF90 y HLmembranas de desalinización	HPLC-DAD	La eliminación por ósmosis inversa y la nanofiltración con la membrana tienen un factor aceptablemente alto > 0.990).	Kosutić et al. (2007)
oxitetraciclina	10-40 mg/L Agua ultrapura	fotólisis directa	MP UV a 365 nm pH= 4-9	HPLC-UV, TOC.	La fotólisis de la o oxitetraciclina siguió un modelo cinético de primer orden. Después de 240 minutos de irradiación, una tasa de inhibición de 47% se consiguió con 90% de degradación y 14% de eliminación de TOC.	Shaojun et al. (2008)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

oxitetraciclina	100-200 mg/L Agua ultrapura	Ozonólisis	11 mg/L O ₃ pH= 3-11	HPLC-DAD, COD, BOD ₅ , Toxicidad por Fischeri	El rendimiento aumenta al aumentar el pH (100% la degradación después de 20 min). DBO ₅ /DQO fue mayor de 0,3-biodegradables efluente. Los resultados mostraron que la toxicidad de los subproductos (5-30 min) es mayor que el compuesto original.	Li et al. (2008)
La tetraciclina	10-50 mg/L agua destilada	Fotocatálisis con un semiconductor	MP UV (125 W) pH=6.0 TiO ₂ (100% o anatasa anatasa / rutilo= 4/1) 1 y 0,4 g / L de catalizador, respectivamente	HPLC-UV, TOC, Absorbancia a 200-500 nm	Degradación seguida de un pseudo primero orden de velocidad cinética. Después de 5 h, el 70% de tetraciclina se degradó por fotólisis. En la presencia de TiO ₂ más del 98% del fármaco fue oxidado dentro de aproximadamente 2 h. Usando el TiO ₂ (anatasa / rutilo) como atalizador, la tetraciclina era totalmente mineralizada, mientras que sólo 50%, se observó utilizando 100% anatasa.	Addam o et al. (2005)
La tetraciclina	40 mg/L Agua desionizada	semiconductor fotocatálisis	UV a 254, 365 nm y solarium dispositivo en 300-400 nm TiO ₂ catalizador 0.5-1 g / L catalizador	HPLC-UV, DBO ₅ , DQO, TOC, microbiológicos ensayo con S. aureus	La degradación siguió una cinética de primer orden. La degradación y la remoción de COT fueron influenciados por la fuente de luz (UV 254 nm> Solarium> UV 365 nm). Con 0,5 g / L de TiO ₂ y después de 120 minutos se logró: UV 254 nm: 100% degradación, el 90% eliminación de TOC Solarium: 100% de degradación, 70% de remoción de COT Nm UV 365: 50% de degradación, 10% de remoción de COT. Los subproductos no son antibacterianos y eran más biodegradables que el el compuesto original.	Reyes et al. (2006)
La tetraciclina	24 mg/L Puntas desuperficie del efluente, y desionizada agua	Photo-Fenton	Luz negra (15 W) y la irradiación solar 1-10 mM H ₂ O ₂ 0,20 mm ferrioxalate o Fe (NO ₃) ₃ pH=2.5	TOC, HPLC-UV	Foto-Fenton en la irradiación solar o artificial era muy eficiente, logrando la degradación total después de aproximadamente 1 minuto. Bajo la irradiación de luz negra, una mayor eficiencia fue obtenida utilizando nitrato de hierro, mientras que la degradación solar se ve favorecida por el uso de ferrioxalato.	Bautitz and Nogueira (2007)
La tetraciclina	10-40 mg/L Agua Ultrapura	fotólisis directa	ML UV at 365 nm pH=6	HPLC-UV, TOC, Toxicidad por Fischeri	La Fotólisis siguió una cinética de primer orden. Tras 300 minutos de irradiación, sólo el 15% de reducción del COT ocurrió a pesar de rápida conversión de 73% de tetraciclina, lo que sugiere que una mayoría de este fármaco fue transformado en productos intermedios sin mineralización completa. La toxicidad aumentó con la irradiación.	Jiao et al. (2008)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

La tetraciclina	20 mg/L agua destilada	Fotocatálisis con un semiconductor	Lámpara de Xe (300- 800 nm) TiO ₂ y ZnO como catalizador 0.5-1.5 g/L TiO ₂ 0.2-1.5 g/L ZnO pH=3-10 (TiO ₂) o pH=6-11 (ZnO)	Absorbancia a 360 nm y 380 nm, los TOC, antibacteriano prueba con <i>S.</i> <i>aureus</i>	Las condiciones óptimas fueron 1.5 g / L y pH = 8.7 para TiO ₂ y 1,0 g / L y pH = 11 para ZnO. Después de la irradiación de 15 min, en ausencia de catalizador, se logró el 80% de la degradación. Después de 15 minutos de irradiación, el antibiótico se eliminó por completo con TiO ₂ y más del 50% fue mineralizado (eliminación total de la actividad antibacteriana). En presencia de ZnO, la degradación se consigue después de 10 min. y la mineralización después de 60 min.	Palomin os et al. (2009)
------------------------	---------------------------	--	---	---	--	-----------------------------------



3.12 Otros antibióticos

Antibiótico	Concentración/ Matriz	Tratamiento	Condiciones de operación	Métodos analíticos	Resultados y comentarios	Referencias
12. Otros antibióticos						
El cloranfenicol	10-80 mg/L Agua desionizada	Fotocatálisis con un semiconductor	UV a 320-400 nm pH=5 0-600 mg / L de H ₂ O ₂ TiO ₂ (anatasa / rutilo= 3.6/or 100% anatasa), TiO ₂ Na (100 anatasa%) o ZnO catalizador 0-4 g / L catalizador T= 3-57° C	Absorbancia a 276.5 nm, TOC, a los antimicrobianos actividad de E. coli	El pseudoprimer orden cinético aumentó cuando se aumentó la concentración de la droga, catalizador de carga y la concentración de H ₂ O ₂ . Temperatura ligeramente afectada el proceso de fotodegradación. TiO ₂ (anatasa / rutilo= 3.6 / 1) y los catalizadores de ZnO parecen ser los más eficientes. Se logró una completa eliminación del antibiótico después de 90 min, con 70% de la mineralización.	Chatzitakis (2008)
mitomicina C	17.9 mg/mL agua destilada	Oxidación electroquímica	Dos de Pt / Ir electrodos NaCl como electrolito 100 mA de corriente	HPLC-UV, microbiológico ensayo con S. aureus, citotoxicidad y los ensayos mutagénicos	La electrólisis se ha degradado ligeramente y se elimina la citotoxicidad, mutagenicidad y la actividad microbiológica de este antibiótico.	Hirose et al. (2005)
Trimetoprima	50 mg/L Agua destilada y la superficie el agua del río	coagulación / floculación / sedimentación El exceso de cal / carbonato de sodio reblandecimiento en polvo activado absorción de carbono La cloración El proceso de ozonización	coagulación: Al ₂ (SO ₄) ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0-170 mg / L de coagulante tiempo de tratamiento= 3 h 21 El exceso de cal / soda ablandamiento de cenizas: cal=232 mg / L como CaCO ₃ La ceniza de soda= 191 mg / L	HPLC-UV	Coagulación / floculación / La sedimentación, el exceso de lima / ablandamiento ceniza de soda, fotólisis directa e ion de cambio fueron todos relativamente métodos ineficaces para el antibiótico a remover. El porcentaje de eliminación de este antibiótico fue mayor que 90% para PAC en dosis de 50 mg / L. La oxidación con ambos; ozono y el cloro en las dosis típicas era eficaces en la eliminación del antibiótico estudiado (> 90%). La ósmosis inversa fue eficaz en la eliminación del compuesto estudiado con niveles de rechazo mayor que 90%. Sin embargo, este proceso generalmente no es económico.	Adams et al. (2002)



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

		Direct fotólisis El intercambio de iones La ósmosis inversa	como CaCO_3 pH=11,3 Absorción: Calgon WPH Pulv PAC adsorbente 0-50 mg / L PAC El tiempo de contacto=4 h cloración: 1,0 mg / L Cl_2 (pH=7.5) El proceso de ozonización: 7,1 mg / L (pH O_3 =7.5) Fotólisis directa: LP UV a 254 nm (pH=7.5) El intercambio de iones: 0.66 g de ácido fuerte catión fuerte-base y aniones resinas (pH=7) Ósmosis inversa: acetato de celulosa membrana			
Trimetoprima	0.2-0.6 mg/L	Ozonólisis	5-15 mg/L O_3	LC-MS	La ozonización es adecuada para oxidar este compuesto e inactivar microorganismos relevantes. (85% de degradación).	Ternes et al. (2003)
	Puntas de efluente STP					



Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso

Trimetoprima	10 mg/L Aguas residuales farmacéuticas	La ósmosis inversa La nanofiltración	Ósmosis inversa: XLE y HR95PP membranas nanofiltración: NF90 y Desal HL membranas	HPLC-DAD	La eliminación del antibióticos por osmosis inversa y utilizando la membrana de nanofiltración es aceptablemente alto (factor de rechazo > 0.888)	Ko sutic et al. (2007)
Trimetoprima	COD=360 o 590 mg/L Dos diferentes efluentes de las plantas de tratamiento	primario tratamiento: proyección grano aireado eliminación Clarificador El tratamiento secundario: de lodos activados membrana reactor (1) o en lecho fijo- reactor (2) Clarificador La arena de filtración	Planta de tratamiento 1: de lodos activados tratamiento con V= 5.600 m ³ , t= 15 h membrana del reactor con V=16 m ³ , t=13 h El filtro de arena con V=288 m ³ , t=25 min Planta de tratamiento 2: de lodos activados tratamiento con V= 9.100 m ³ , t =31 h Reactor de lecho fijo con V=1500 m ³ , t=1 h El filtro de arena con V=360 m ³ , t =6-8 h	LC-MS	En la planta de tratamiento 1, pre-tratamiento con lodo activado Se estudió el biorreactor que consistió en un compartimiento de agitación y una desnitrificación y nitrificación en cascada. Se observaron eliminaciones similares en el tratamiento secundario convencional de sistemas de lodos activados y un reactor de lecho fijo. Se observó una ligera eliminación de hasta 20% por el tratamiento de lodos activados y el reactor de lecho fijo.	Göbel et al. (2007)
Trimetoprima	50 mg/L agua destilada	adsorción en alimentado y granular carbono activado	pH= 4-10 T= de 25° C 0-3 g /L adsorbente	Luz UV a 278 nm	La isoterma de adsorción en ambos carbonos activados podría ser equipada con la ecuación Toth. La potencia del carbón activado era más eficiente que el carbón granular activado para eliminar la Trimetoprima. Sin embargo, la separación de solución acuosa no fue fácil, de modo que se utiliza en lugar el carbón granular activado (% de remoción > 90% después de 30 min a pH= 4 y 2,0 g / L de adsorbente).	Kim et al. (2010)



Evaluación de las técnicas de remediación

Las Técnicas de remediación se emplean para la eliminación de contaminantes del medio ambiente, para la protección general de la salud humana y los ecosistemas. Como se mencionó anteriormente, en el capítulo 3 proporciona una visión general de los trabajos publicados en las revistas internacionales en esta área, lo que ilustra las clases de antibióticos más estudiados. En base a este trabajo de investigación, se comprobó que β -lactámicos y las clases de antibióticos sulfonamidas fueron los más estudiados. Sin embargo, de acuerdo con el *European Surveillance of Antimicrobial Consumption (2010)* y *Muller et al. (2007)* los antibióticos más prescritos en Europa fueron los β -lactámicos, lincosamidas y los macrólidos.

Conclusiones

La presencia y el destino de los antibióticos en las matrices ambientales han recibido una atención especial, debido a su persistencia y resistencia a la biodegradación acumulándose en el medio ambiente, produciendo efectos perjudiciales en los ecosistemas acuáticos, por eso se estudiaron varios procesos de degradación/ eliminación.

La mayoría de los tratamientos aplicados en las PTAR Y PTAP no tuvieron éxito en la eliminación de estos compuestos (Vieno et al, 2007; Adams et al, 2002;.. Göbel y cols, 2007) debido a la naturaleza recalcitrante de los antibióticos, por esto surgen como alternativa los procesos de oxidación avanzada POA.

Los métodos más probados son la oxidación de la ozonización y Fenton, que se han aplicado también a la clase más recetada de antibióticos.

- La Ozonización puede ser aplicada a tasas de flujo y composiciones fluctuantes, sin embargo el costo del equipo y la energía necesaria para abastecer el proceso son inconvenientes. Además que se alcanzan bajas tasas de mineralización y la ecotoxicidad se mantiene prácticamente sin cambios.
- En la reacción Fenton la producción de oxihidróxidos precipitados y la necesidad de recuperar el catalizador disuelto constituye desventajas. Cuando se utiliza radiación UV se logra una degradación completa, aumento del grado de mineralización y una mejora en la biodegradabilidad.



- La adsorción también se ha reportado como alternativa aunque no ha sido aplicado a los antibióticos más prescritos. Es una técnica eficiente aunque tiene la desventaja de producir un nuevo residuo (filtrante) y al utilizar el carbón activado aumenta el costo del proceso. Para este proceso existe una falta de publicación de absorción con materiales alternativos de bajo costo (cáscara de frutos secos, coco, nuez, almendra, etc.).
- Los métodos combinados no son una práctica muy común aunque sean uno de los procesos más potentes para la eliminación de los antibióticos en el medio ambiente, reduciendo drásticamente la toxicidad de los efluentes tratados. Un POA seguido de un tratamiento biológico o por membrana e incluso por un proceso de adsorción es el proceso de combinación más habitual. (Augugliaro et al, 2005;. Otker y Akmehmet BalçLoglu, 2005; Zhang et al, 2006.). Estos métodos generalmente no se usan debido a su complejidad, altos costos de operación y por su impracticabilidad de ser utilizado como un método continuo.
- En esta revisión, muchos estudios han utilizado altas concentraciones iniciales, estas se encuentran lejos de las que hay en las matrices acuáticas, esto se produce porque la mayoría de los métodos de análisis para cuantificar los antibióticos tienen altos límites de detección por lo tanto la literatura sólo ilustra situaciones específicas como aguas residuales o aguas sintéticas, en la opinión de los autores los resultados obtenidos podrían ser diferentes si las concentraciones estuvieran cercanas a los valores detectadas en el ecosistema.
- Desde un punto de vista práctico, los procesos combinados serían la mejor solución para el tratamiento de efluentes que contienen antibióticos, incluyendo aquellos que puedan usar los recursos de energía renovable y o materiales alternativos de bajo costo.



Bibliografía

- Abellán, M.N., Bayarri, B., Giménez, J., Costa, J., 2007. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. *Appl. Catal. B* 74, 233-241.
- Acero, J.L., Benitez, F.J., Real, F.J., Roldan, G., 2010. Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. *Water Res.* 44, 4158-4170.
- Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.* 128, 253e260.
- Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., Gracia-López, E., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., 2005. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. *J. Appl. Electrochem.* 35, 765-774.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* 53, 51-59. Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *J. Hazard. Mater.* 122, 243-250.
- Ardejani, F.D., Badii, K., Limaee, N.Y., Shafaei, S.Z., Mirhabibi, A.R., 2008. Adsorption of direct red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: effect of pH, initial concentration and shell type. *J. Hazard. Mater.* 151, 730e737.
- Arikan, O.A., 2008. Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves. *J. Hazard. Mater.* 158, 485-490.
- Arslan-Alaton, I., Caglayan, A.E., 2005. Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent. Part I: Process optimization and kinetics. *Chemosphere* 59, 31-39.
- Arslan-Alaton, I., Caglayan, A.E., 2006. Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 131-140.
- Arslan-Alaton, I., Dogruel, S., 2004. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* B112, 105e113. Arslan-Alaton, I., Gurses, F., 2004. Photo-Fenton-like and Fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *J. Photochem. Photobiol. A* 165, 165-175.



- Arslan-Alaton, I., Dogruel, S., Baykal, E., Gerone, G., 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *J. Environ. Manag.* 73, 155-163.
- Augugliaro, V., García-López, E., Loddo, V., Malato-Rodríguez, S., Maldonado, I., Marci, G., Molinari, R., Palmisano, L., 2005. Degradation of lincomycin in aqueous medium: coupling of solar photocatalysis and membrane separation. *Sol. Energy* 79, 402-408.
- Bailón-Pérez, M.I., Garcia-Campaña, A.M., Cruces-Blanco, C., del Olmo Iruela, M., 2008. Trace determination of b-lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 1185, 273-280.
- Balcioglu, I.A., Ötoker, M., 2003. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere* 50, 85-95.
- Bannister, B., 2000. Lincosaminides. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York.
- Baquero, F., Martínez, J.-L., Cantón, R., 2008. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Curr. Opin. Biotechnol.* 19, 260-265.
- Baran, W., Sochacka, J., Wardas, W., 2006. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere* 65, 1295e1299.
- Batt, A.L., Snow, D.D., Aga, D.S., 2006. Occurrence of sulphonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. *Chemosphere* 64, 1963-1971.
- Batt, A.L., Kim, S., Aga, D.S., 2007. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations. *Chemosphere* 68, 428e435.
- Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., 2007. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process e solar irradiation and matrix effect. *J. Photochem. Photobiol. A* 187, 33-39.
- Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., 2010. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. *Catal. Today* 151, 94-99.
- Binnie, C., Kimber, M., Smethurst, G., 2002. *Basic Water Treatment*, third ed. Thomas Telford Ltd..
- Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Schulte-Hostede, S., 2008. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Appl. Catal. B* 83, 15-23.



Boreen, A.L., Arnold, W.A., McNeill, K., 2004. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3933-3940.

Bound, J.P., Voulvoulis, N., 2006. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: implications for risk assessment. *Water Res.* 40, 2885-2892.

Boxall, A.B.A., Johnson, P., Smith, E.J., Sinclair, C.J., Stutt, E., Levy, L.S., 2006. Uptake of veterinary medicines from soils into plants. *J. Agric. Food Chem.* 54, 2288-2297.

Brimble, M.A., 2003. Polyether antibiotics. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York.

Britto, J.M., Rangel, M.C., 2008. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Quím. Nova* 31, 114-122.

Brown, K.D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T.H., Mawhinney, D.B., 2006. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Sci. Total Environ.* 366, 772-783.

Bulut, Y., Tez, Z., 2007. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *J. Hazard. Mater.* 149, 34-41.

Calza, P., Medana, C., Pazzi, M., Baiocchi, C., Pelizzetti, E., 2004. Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. *Appl. Catal. B* 53, 63-69.

V. Homem, L. Santos / *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2304-2347 2344 Cavalleri, B., Parenti, F., 2001. Glycopeptides (Dalbaheptides). In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York.

Cha, J.M., Yang, S., Carlson, K.H., 2006. Trace determination of b-lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1115, 46-57.



Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Slaviadis, T., Poullos, I., 2008. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Res.* 42, 386-394.

Chelliapan, S., Wilby, T., Sallis, P.J., 2006. Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Res.* 40, 507-516.

Chen, W.-R., Huang, C.-H., 2010. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminium oxide. *Chemosphere* 79, 779-785.

Chiang, L.-C., Chang, J.-E., Wen, T.-C., 1995. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Res.* 29, 671-678.

Choi, K.-J., Son, H.-J., Kim, S.-H., 2007. Ionic treatment for removal of sulphonamide and tetracycline classes of antibiotic. *Sci. Total Environ.* 387, 247-256.

Choi, K.-J., Kim, S.-G., Kim, S.-H., 2008. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *J. Hazard. Mater.* 151, 38-43.

Cokgor, E.U., Arslan-Alaton, I., Karahan, O., Dogruel, S., Orhon, D., 2004. Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent. *J. Hazard. Mater.* B116, 159-166.

Constanzo, S.D., Murby, J., Bates, J., 2005. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 218-223.

Crisafully, R., Milhome, M.A.L., Cavalcante, R.M., Silveira, E.R., De Keukeleire, D., Nascimento, R.F., 2008. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour. Technol.* 99, 4515-4519.

Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., 2008. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mater.* 150, 790-794.

Deborde, M., von Gunten, U., 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment e kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Res.* 42, 13-51.

De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van Langenhove, H., 2009. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J. Hazard. Mater.* 161, 701-708.



Díaz-Cruz, M., Barceló, D., 2007. Recent advances in LCeMS residue analysis of veterinary medicines in terrestrial environment. *Trends Anal. Chem.* 26, 637-646.

Díaz-Cruz, M.S., López de Alda, M.J., Barceló, D., 2003. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends Anal. Chem.* 22, 340-351.

Dickert, C., 2007. Ion exchange. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York.

Dolliver, H.A., Kumar, K., Gupta, S.C., 2007. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil. *J. Environ. Qual.* 36, 1224-1230.

Eckenfelder Jr., W.W., 2000. *Industrial Water Control*, third ed. McGraw-Hill, Boston.

Eckenfelder, W.W., 2007. Wastewater treatment. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York.

El-Desoky, H.S., Ghoneim, M.M., El-Sheikh, R., Zidan, N.M., 2010. Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater. B* 175, 858-865.

Elmolla, E., Chaudhuri, M., 2009a. Improvement of biodegradability of synthetic amoxicillin wastewater by photo-Fenton process. *World Appl. Sci. J.* 5, 53-58.

Elmolla, E., Chaudhuri, M., 2009b. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 170, 666-672.

Elmolla, E., Chaudhuri, M., 2010a. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *J. Hazard. Mater.* 173, 445-449.

Elmolla, E., Chaudhuri, M., 2010b. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by photo-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 172, 1476-1481.

Elmolla, E., Chaudhuri, M., 2010c. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/ H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 252, 46-52.



Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* 149, 631-642.

Estevinho, B.N., Martins, I., Ratola, N., Alves, A., Santos, L., 2007. Removal of 2,4- dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. *J. Hazard. Mater.* 143, 535-540.

Estevinho, B.N., Ribeiro, E., Alves, A., Santos, L., 2008. A preliminary feasibility study for pentachlorophenol column sorption by almond shell residues. *Chem. Eng. J.* 136, 188-194.

European Union, 1990. COUNCIL REGULATION (EEC) No 2377/90 of 26 June 1990 laying down a Community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. *Official J. Eur. Union* L224, 1-136.

Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends Anal. Chem.* 27, 991-1007.

Feitosa-Felizzola, J., Chiron, S., 2009. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *J. Hydrol.* 364, 50-57.

Ferdig, M., Kaleta, A., Buchberger, W., 2005. Improved liquid chromatographic determination of nine currently used (fluoro)quinolones with fluorescence and mass spectrometric detection for environmental samples. *J. Sep. Sci.* 28, 1448-1456.

Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., 2007. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 2664-2672.

Gan, S., Lau, E.V., Ng, H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Hazard. Mater.* 172, 532-549.

Ghauch, A., Tuqan, A., Assi, H.A., 2009. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environ. Pollut.* 157, 1626-1635.



Giokas, D.L., Vlessidis, A.G., 2007. Application of a novel chemometric approach to the determination of aqueous photolysis rates of organic compounds in natural waters. *Talanta* 71, 288-295.

Göbel, A., McArdeell, C.S., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W., 2007. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci. Total Environ.* 372, 361-371.

González, O., Sans, C., Esplugas, S., 2007. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *J. Hazard. Mater.* 146, 459-464.

Grote, M., Schwake-Anduschus, C., Michel, R., Stevens, H., Heyser, W., Langenkämper, G., Betsche, T., Freitag, M., 2007. Incorporation of veterinary antibiotics into crops from manured soil. *FAL Agric. Res.* 57, 25-32.

Guinea, E., Brillas, E., Centellas, F., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., Sáez, C., 2009. Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation: a comparison. *Water Res.* 43, 2131-2138.

Guinea, E., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.-L., Arias, C., Centellas, F., Brillas, E., 2010. Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration. *Electrochim. Acta* 55, 2101-2115.

Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443-1467.

Hao, C., Clement, R., Yang, P., 2007. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry of bioactive pharmaceutical compounds in the aquatic environment: a decade's activities. *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1247-1257.

Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R., 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mater.* 92, 33-50.

Hernando, M.D., Mezcuá, M., Fernández-Alba, A.R., Barceló, D., 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69, 334-342.



Hirose, J., Kondo, F., Nakano, T., Kobayashi, T., Hiro, N., Ando, Y., Takenaka, H., Sano, K., 2005. Inactivation of antineoplastics in clinical wastewater by electrolysis. *Chemosphere* 60, 1018-1024.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225, 109-118.

Hu, L., Flanders, P.M., Miller, P.L., Strathmann, T.J., 2007. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* 41, 2612-2626.

Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.-Y., von Gunten, U., 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1016-1024.

Huber, M., Korhonen, S., Ternes, T., von Gunten, U., 2005a. Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Res.* 39, 3607-3617.

Huber, M.M., Gbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U., 2005b. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Ozone Sci. Eng.* 39, 4290-4299.

Ikehata, K., Naghashkar, N.J., El-Din, M.G., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci. Eng.* 28, 353-414.

Jacobsen, A.M., Halling-Sørensen, B., Ingerslev, F., Hansen, S.H., 2004. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1038, 157-170.

Jara, C.C., Fino, D., Specchia, V., Saracco, G., Spinelli, P., 2007. Electrochemical removal of antibiotics from wastewater. *Appl. Catal. B* 70, 479-487.

Jiao, S., Zheng, S., Yin, D., Wang, L., Chen, L., 2008. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photocatalytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere* 73, 377-382.

Jones-Lepp, T., Stevens, R., 2007. Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/sewage sludge e the interface between analytical chemistry and regulation. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 1173-1183.



Kadow, J.F., Barrett, J.F., Beaulieu, D., Dougherty, T.J., Meanwell, N.A., Ohemeng- Paratek, K.A., Ryan, B., 2002. Antibacterial agents quinolones. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), KirkeOthmer Encyclopedia Chemical Technology. John Wiley & Sons, New York.

Kaniou, S., Pitarakis, K., Barlagianni, I., Poulios, I., 2005. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. *Chemosphere* 60, 372-380.

Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H.R., 2008. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *J. Hazard. Mater.* 150, 322-327.

Kemper, N., 2008. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol. Indic.* 8, 1-13.

Kim, S.-C., Carlson, K., 2006. Occurrence of ionophore antibiotics in water and sediments of a mixed-landscape watershed. *Water Res.* 40, 2549-2560.

Kim, S.H., Shon, H.K., Ngo, H.H., 2010. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powered and granular activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* 16, 344-349.

Kinney, C., Furlong, E., Zaugg, S., Burkhardt, M., Werner, S., Cahill, J., Jorgensen, G., 2006. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7207-7215.

Kirst, H., 2001. Antibiotics macrolides. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), KirkeOthmer Encyclopedia Chemical Technology. John Wiley & Sons, New York.

Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int* 35, 402-417.

Klauson, D., Babkina, J., Stepanova, K., Krichevskaya, M., Preis, S., 2010. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catal. Today* 151, 39-45.

Kosutic, K., Dolar, D., A sperger, D., Kunst, B., 2007. Removal of antibiotic from model wastewater by RO/NF membrane. *Sep. Purif. Technol.* 53, 244-249.

Koyuncu, I., Arikan, O.A., Wiesner, M.R., Rice, C., 2008. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 309, 94-101.



Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources e a review. *Chemosphere* 45, 957-969.

Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment e a review e Part I. *Chemosphere* 75, 417-434.

Kumar, K., Gupta, S.C., Baidoo, S.K., Chander, Y., Rosen, C.J., 2005. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. *J. Environ. Qual.* 34, 2082-2085.

Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M.M., von Sonntag, J., Hannich, C.B., Golloch, A., Heipieper, H.J., Möder, M., von Sonntag, C., 2006. Degradation of macrolide antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere* 65, 17-23.

Li, S.-Z., Li, X.-Y., Wang, D.-Z., 2004. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Sep. Purif. Technol.* 34, 109-114.

Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., Wong, M.H., 2008. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere* 72, 473-478.

Lin, A.Y.-C., Lin, C.-F., Chiou, J.-M.P., Hong, K.A., 2009. O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulphonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *J. Hazard. Mater.* 171, 452-458.

Lindberg, R., Jarnheimer, P.-Å., Olsen, B., Johansson, M., Tysklind, M., 2004. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere* 57, 1479-1488.

Lindner, K.R., Bonner, D.P., Koster, W.H., 2000. Monobactams. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York. Lindsey, M., Meyer, M., Thurman, E., 2001. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in ground water and surface water using solidphase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* 73, 4640-4646.

Lissemore, L., Hao, C., Yang, P., Sibley, P.K., Mabury, S., Solomon, K.R., 2006. An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario. *Chemosphere* 64, 717-729.



Lucas, M.S., Peres, J.A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigm.* 71, 236-244.

Martínez, J.L., 2009. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environ. Pollut* 157, 2893-2902.

Marzo, A., Bo, L.D., 1998. Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic application. *J. Chromatogr. A* 812, 17-34.

McArdell, C., Molnar, E., Suter, M.J.F., Giger, W., 2003. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5479-5486.

McGregor, D., 2000. Aminoglycosides. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York. Melo, S.A.S., Trovó, A.G., Bautitz, I.R., Nogueira, R.F.P., 2009. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Quim. Nova* 32, 188-197.

Méndez-Díaz, J.D., Prados-Joya, G., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., Medellín-Castillo, N.A., 2010. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *J. Colloid Interf. Sci.* 345, 481-490.

Meyer, D.E., Williams, M., Bhattacharvya, D., 2003. Reverse osmosis. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York. Migliore, L., Cozzolino, S., Fiori, M., 2003. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. *Chemosphere* 52, 1233-1244.

Minh, T.B., Leung, H.W., Loi, I.H., Chan, W.H., So, M.K., Mao, J.Q., Choi, D., Lam, J.C.W., Zheng, G., Martin, M., Lee, J.H.W., Lam, P.K.S., Richardson, B.J., 2009. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1052-1062.

Molinari, R., Pirillo, F., Loddo, V., Palmisano, L., 2006. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catal. Today* 118, 205-213.



Mompelat, S., LeBot, B., Thomas, O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ. Int.* 35, 803-814.

Mor, A., 2001. Antimicrobial peptides. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York. Muller, A., Coenen, S., Monnet, D.L., Goossens, H., 2007. European Surveillance of Antimicrobial Consumption (ESAC): outpatient antibiotic use in Europe, 1998-2005. *Euro. Surveill.* 12.

Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V.K., 2006. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 119, 97-130.

Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., 2008. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: products study of the reaction of three b-lactams antibiotics with ClO₂. *Water Res.* 42, 1935-1942.

Ohno, M., Otsuka, M., Okamoto, Y., Yagisawa, M., Kondo, S., Öppinger, H., Hoffmann, H., Sukatsch, D., Hepner, L., Male, C., 2010. Antibiotics. In: Ullmann, F. (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim. Ötker, H.M., Akmeahmet-Balcio glu, I., 2005. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *J. Hazard. Mater.* 122, 251-258.

Palominos, R., Freer, J., Mondaca, M.A., Mansilla, H.D., 2008. Evidence for hole participation during photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. *J. Photochem. Photobiol. A* 193, 139-145.

Palominos, R., Mondaca, M.A., Giraldo, A., Peñeuela, G., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., 2009. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catal. Today* 144, 100-105.

Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541-6569.

Pehlivan, E., Altun, T., 2008. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *J. Hazard. Mater.* 155, 378-384.



Pei, R., Kim, S.C., Carlson, K.H., Pruden, A., 2006. Effect of river landscape on the sediment concentrations of antibiotics and corresponding antibiotic resistance genes (ARG). *Water Res.* 40, 2427-2435.

Pérez-Moya, M., Graells, M., Castells, G., Amigó, J., Ortega, E., Buhigas, G., Pérez, L.M., Mansilla, H.D., 2010. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. *Water Res.* 44, 2533-2540.

Petrovi c, M., Hernando, M.D., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2005. Liquid chromatography tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. *J. Chromatogr. A* 1067, 1-14.

Ponsford, R.J., 2000. Penicillins and other b-lactams. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York. Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanism, isotherms and kinetics. *Water Res.* 43, 2419-2430.

Qiang, Z., Adams, C., Surampalli, R., 2004. Determination of ozonation rate constants for Lincomycin and Spectinomycin. *Ozone Sci. Eng.* 26, 525-537.

Qui, S., Schideman, L., Mariñas, B.J., Snoeyink, V.L., 2007. Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water. *Water Res.* 41, 440-448.

Radjenovic, J., Petrovi c, M., Ventura, F., Barceló, D., 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res.* 42, 3601-3610.

Reyes, C., Fernández, J., Freer, J., Mondaca, M.A., Zaror, C., Malato, S., Mansilla, H.D., 2006. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A* 184, 141-146.

Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.A., Bautista- Toledo, I., 2009. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 170, 298-305.



Roberts, J., 2000. Cephalosporins. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York.

Rosenblatt-Farrel, N., 2009. The landscape of antibiotic resistance. *Environ. Health Persp.* 117, 245-250.

Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M.A., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., 2010. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *J. Hazard. Mater.* 177, 1025-1030.

Ruthven, D., 2000. Fundamentals adsorption. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York.

Sacher, F., Lange, F.T., Braunch, H.-J., Blankenhorn, I., 2001. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *J. Chromatogr. A* 938, 199-210.

Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Ferro-García, M.A., Bautista-Toledo, I., 2008. Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon systems. *Water Res.* 42, 4163-4171.

Saracco, G., Solarino, L., Aigotti, R., Specchia, V., Maja, M., 2000. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. *Electrochim. Acta* 46, 373-380.

Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, B.A., 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65, 725-759.

Schwartz, T., Kohnen, W., Jansen, B., Obst, U., 2003. Detection of antibiotic-resistant 493 bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water 494 biofilms. *FEMS Microbiol. Ecol.* 43, 325-335.

Schwartz, T., Volkmann, H., Kirchen, S., Kohnen, W., Schon-Holz, K., Jansen, B., Obst, U., 2006. Real-time PCR detection of *Pseudomonas aeruginosa* in clinical and municipal wastewater and genotyping of the ciprofloxacin-resistant isolates. *FEMS Microbiol. Ecol.* 57, 158-167.



Seifrtová, M., Pena, A., Lino, C.M., Solich, P., 2008. Determination of fluoroquinolone antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography with a monolithic column and fluorescence detection. *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 799-805.

Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M., Rashid, S.A., 2010. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. *Appl. Catal.* A.doi:10.1016/j.apcata.2010.08.053.

Shaojun, J., Shourong, Z., Daqiang, Y., Lianhong, W., Liangyan, C., 2008. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *J. Environ. Sci.* 20, 806-813.

Sharma, V.K., 2008. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): kinetics assessment. *Chemosphere* 73, 1379-1386.

Shemer, H., Kunukcu, Y.K., Linden, K.G., 2006. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 63, 269-276.

Shenker, M., Harush, D., Ben-Ari, J., Chefetz, B., 2011. Uptake of carbamazepine by cucumber plants e a case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 82, 905-910.

Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., Malato, S., 2009. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Res.* 43, 661-668.

Smith, A.J., Balaam, J.L., Ward, A., 2007. The development of a rapid screening technique to measure antibiotic activity in effluents and surface water samples. *Mar. Pollut. Bull.* 54, 1940-1946.

Southgate, R., Osborne, N.F., 2000. Carbapenems and penems. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *KirkeOthmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York. Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 377, 255-272.

Stockinger, H., Heinzle, E., Kut, O., 1995. Removal of chloro and nitro aromatic wastewater pollutants by ozonation and biotreatment. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2016-2022.



Sum, P.-E., 2004. Tetracyclines. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), KirkeOthmer Encyclopedia Chemical Technology. John Wiley & Sons, New York.

Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q.T., Clément, M., Chevreuil, M., 2008. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci. Total Environ.* 393, 84-95.

Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribasi, I.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B., Yetis, U., 2006. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J. Hazard. Mater* 136, 258-265.

Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, 3245-3260.

Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater. *Water Res.* 37, 1976-1982.

The European Surveillance of Antimicrobial Consumption (ESAC) project, 2010. <http://www.esac.ua.ac.be> (accessed June 1, 2010).

Trovó, A.G., Melo, S.A.S., Nogueira, R.F.P., 2008. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process e application to sewage treatment plant effluent. *J. Photochem. Photobiol. A* 198, 215-220.

Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P., Agüera, A., Sirtori, C., Fernández-Alba, A.R., 2009. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere* 77, 1292-1298.

Üstün, G.E., Solmaz, S.K.A., Birgül, A., 2007. Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange e a case study. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 425-440.

Vieno, N.M., Hrkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2007. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5077-5084.



Watkinson, A.J., Murby, E.J., Kolpin, D.W., Constanzo, S.D., 2009. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Sci. Total Environ.* 407, 2711-2723.

Weidner-Wells, M.A., Macielag, M.J., 2003. Antibacterial agents sulfonamides. In: Kirk, E.R., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*. John Wiley & Sons, New York. Xu, T., 2005. Ion exchange membranes: state of their development and perspective. *J. Membr. Sci.* 263, 1-29.

Xu, W.-H., Zhang, G., Zou, S.-C., Li, X.-D., Liu, Y.-C., 2007. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using highperformance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut.* 145, 672-679.

Yang, Y., Wang, P., Shi, S., Liu, Y., 2009. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *J. Hazard. Mater.* 168, 238-245.

Yiruhan, Wang, Q.-J., Mo, C.-H., Li, Y.-W., Gao, P., Tai, Y.-P., Zhang, Y., Ruan, Z., Xu, J.-W., 2010. Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao. *Environ. Pollut.* 158, 2350-2358.

Zhang, G., Ji, S., Xi, B., 2006. Feasibility study of treatment of amoxicillin wastewater with a combination of extraction, Fenton oxidation and reverse osmosis. *Desalination* 196, 32-42.