Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos asistidos con ultrasonido para la remoción de amoxicilina en fase acuosa.

Maestría en Ingeniería de Procesos

*Ing. Padilla Robles Blanca Gabriela
Diciembre /2014*

Director de tesis:

*Dr. Sergio Alejandro Martínez Delgadillo
Departamento de Ciencias Básicas UAM-Azc*

Co-director de tesis:

*Dr. Jorge Ramírez Muñoz
Departamento de Energía UAM-Azc*

Agradecimientos

Quiero agradecer principalmente a mis padres la Sra. Elfega Robles Marquez y el Sr. Patricio Padilla Rivera por brindarme sus enseñanzas, consejos y su apoyo incondicional que me han permitido lograr un objetivo más en mi vida.

De igual manera agradezco al Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez y al Dr. Jorge Ramírez Muñoz ya que sus conocimientos, orientación y paciencia han sido fundamentales para el logro de mi cometido.

Finalmente agradezco a CONACyT por el apoyo económico que me fue otorgado permitiendo mi crecimiento y desarrollo profesional.

Resumen

En la actualidad existe una gran cantidad de fármacos que son utilizados tanto en la medicina humana como en la veterinaria, y su presencia en el medio acuoso se ha convertido en un problema ecológico de interés debido a que pueden causar cambios en los ecosistemas afectando a los seres vivos. La amoxicilina es un antibiótico muy utilizado debido a su capacidad para contrarrestar una gran cantidad de enfermedades. Este antibiótico no es completamente metabolizado en el cuerpo humano por lo que se puede encontrar en las excreciones, esto conlleva a su presencia en las aguas residuales y consecuentemente a su aparición en el medio ambiente.

La presencia de amoxicilina en el medio acuático puede causar graves alteraciones en el ecosistema y con el fin de evitar estos efectos, este contaminante debe ser removido de los efluentes para evitar su entrada al medio. Se han estudiado métodos como la oxidación química mediante reactivos Fenton, floculación y tratamientos fotoquímicos para la remoción de la amoxicilina y otros contaminantes pero el costo de implementación aún es elevado. En este estudio se utiliza un proceso electroquímico asistido con ultrasonido buscando una mejor eficiencia de remoción de la amoxicilina, así mismo se analiza cada proceso por separado.

Se encontró que una densidad de potencia ultrasónica de 116 W l^{-1} no modifica la concentración de 30 ppm de amoxicilina presente en el medio. Por otro lado, en el proceso electroquímico usando ánodos de hierro y de carbón vítreo se obtuvieron remociones del 62 y 95 %, respectivamente después de una hora de tratamiento. Finalmente, se analizó el comportamiento del proceso electroquímico (ánodo de Fe) asistido con ultrasonido dando una remoción del 55 % del fármaco en el mismo lapso de tiempo que los procesos anteriormente mencionados. Por lo cual, el ultrasonido disminuye la eficiencia de remoción del fármaco.

Cuando el ánodo de hierro es utilizado, este actúa como proveedor de los óxidos de hierro no solubles, que son promotores de la formación de flóculos, y debido a que el ultrasonido incrementa el micromezclado, puede estar disminuyendo la formación de los flóculos y al mismo tiempo la remoción del fármaco.

Abstract

Nowadays a large amount of drugs which are used both in human medicine and veterinary, and their presence in the aqueous medium has become an issue of interest because they can cause changes in ecosystems affecting living beings. Amoxicillin is an antibiotic widely used due to its ability to treat a large number of diseases. This antibiotic is not completely metabolized in the human body so it can be found in excretions; this leads to their presence in wastewater and consequently their occurrence in the environment.

The presence of amoxicillin in the aquatic environment can cause serious disturbances in the ecosystem and in order to avoid these effects, this contaminant must be removed from the medium. Many methods have been studied as chemical oxidation by Fenton reagents, flocculation and photochemical treatment for the removal of amoxicillin and other contaminants as well, but its efficiency is still limited. In this study, an electrochemical process assisted by ultrasound is analyzed for seeking a better removal efficiency of amoxicillin; likewise each process is studied separately.

Results show that with an ultrasonic power density of 116W l⁻¹ does not change the concentration of amoxicillin present in the medium. In the other hand, in the electrochemical process which is carried out with anodes of glassy carbon and iron, removals of 95 and 62% were obtained in an hour respectively. Finally, the electrochemical process (Fe anode) assisted by ultrasound removed 55% of the drug in the same period that the processes mentioned above.

When the iron anode is being used this performs as insoluble iron oxides provider which excites flocs formation. Nevertheless, ultrasound affects the mixing causing a decrease of flocs and drug removing.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Motivación	1
1.2 Justificación.....	2
2. Estado del arte	2
2.1 El agua y su ciclo de contaminación	2
2.2 Contaminantes emergentes.....	4
2.3 Presencia de fármacos en el medio acuático	5
2.4 Tratamiento de aguas residuales	8
2.5 Procesos de oxidación avanzada (POA).....	9
2.5.1 Ultrasonido	10
2.5.2 Oxidación electroquímica	12
2.5.3 Electrocoagulación	14
3. Antecedentes	16
4. Objetivos	18
4.1 Objetivo general	18
4.2 Objetivos particulares.....	19
5. Materiales y metodología	19
5.1 Materiales	19
5.2 Diagrama de flujo del método experimental	20
5.3 Metodología	21
5.3.1 Microelectrólisis.....	21
5.3.2 Longitud de onda con la que se determinará la concentración de amoxicilina en el medio acuoso.....	22
5.3.3. Degradación de amoxicilina con ultrasonido	22
5.3.4 Degradación de amoxicilina en el proceso electroquímico	23
5.3.5 Degradación de amoxicilina en el proceso electroquímico asistido con ultrasonido	24
5.3.6 Modelado del reactor continuo de tanque agitado para la remoción de amoxicilina	24
6. Análisis y discusión de resultados.....	26
6.1 Proceso ultrasónico	26
6.2 Proceso electroquímico con ánodo de Fe^0	28
6.3 Proceso electroquímico con ánodo de carbón vítreo.....	29

6.4 Proceso electroquímico con ánodo de Fe^0 asistido con ultrasonido	30
6.5 Cinética de remoción de amoxicilina	31
6.5.1 Modelo cinético de remoción de la amoxicilina para el proceso electroquímico con ánodo de Fe^0	31
6.5.2 Comportamiento cinético de remoción de la amoxicilina para el proceso electroquímico con ánodo de carbón vítreo	32
6.6 Análisis complementario.....	32
6.7. Simulación del reactor continuo de tanque agitado de escala piloto	35
6.7.1 Reactor con ánodo de Fe^0	36
6.7.2 Reactor con un ánodo de carbón vítreo	38
7. Conclusiones y trabajo futuro	40
7.1 Conclusiones	40
7.2 Trabajo futuro.....	41
8. Referencias	42
Anexo A	45

Índice de Figuras

Figura 1. Ciclo de contaminación del agua.	3
Figura 2. Molécula de amoxicilina.	7
Figura 3. Etapas de las estaciones depuradoras de aguas residuales.	8
Figura 4. Ciclo de cavitación acústica.	11
Figura 5. Posibles sitios de reacción química para la degradación de los fármacos.	11
Figura 6. Diagrama de flujo del método experimental.	20
Figura 7. Potencial de oxidación de amoxicilina.	21
Figura 8. Espectro UV de amoxicilina.	22
Figura 9. Proceso ultrasónico.	23
Figura 10. Proceso electroquímico.	23
Figura 11. Proceso electroquímico asistido con ultrasonido.	24
Figura 12. Reactor continuo de tanque agitado.	25
Figura 13. Porcentaje de amoxicilina durante el proceso ultrasónico.	27
Figura 14. Porcentaje de amoxicilina durante un proceso electroquímico con ánodo de hierro.	28
Figura 15. Porcentaje de amoxicilina durante un proceso electroquímico con ánodo de carbón vítreo.	30
Figura 16. Porcentaje de amoxicilina con el proceso sonoelectroquímico con ánodo de Fe^0	30
Figura 17. Comportamiento cinético de la remoción de amoxicilina usando un ánodo de hierro. ...	32
Figura 18. Comportamiento cinético de la remoción de amoxicilina ánodo de carbón vítreo.	33
Figura 19. Concentración de Fe^0 en la solución.	34
Figura 20. Espectro EDS obtenido a partir del sólido formado en la superficie del ánodo durante la electrólisis.	34
Figura 21. Diagramas tipo Pourbaix de los complejos de hierro para el sistema $\text{Fe (III)-Fe (II)-Cl}$	35
Figura 22. Concentraciones a la salida del reactor electroquímico con ánodo de hierro.	36
Figura 23. Volúmenes requeridos del reactor continuo de tanque agitado (L) para proceso electroquímico con ánodo de hierro.	37
Figura 24. Área geométrica requerida del ánodo de Fe^0 (cm^2) para los volúmenes calculados.	37
Figura 25. Concentraciones a la salida del reactor electroquímico con ánodo de CV.	38
Figura 26. Volúmenes requeridos del reactor continuo de tanque agitado (L) para proceso electroquímico con ánodo de CV.	39
Figura 27. Área superficial requerida del ánodo de CV (cm^2) para los volúmenes calculados.	39
Figura 28. Volúmenes del reactor requerido para diferentes flujos.	40
Figura 29. Datos obtenidos del espectrofotómetro UV-vis para la curva de calibración.	45
Figura 30. Curva de calibración de amoxicilina.	46

Índice de Tablas

Tabla 1. Distribución de agua en la tierra	3
Tabla 2. Fármacos con mayor incidencia en aguas residuales y sus concentraciones	6
Tabla 3. Propiedades físicas y químicas de la amoxicilina.	7
Tabla 4. Potencial de oxidación de algunos oxidantes más comunes	9
Tabla 5. Esándar de amoxicilina para curva de calibración	45

Tabla de abreviaturas

EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
POA	Procesos de oxidación avanzada
NHE	Electrodo estándar de hidrógeno
DQO	Demanda química de oxígeno
COT	Carbón orgánico total
PPI	Poros por pulgada lineal
DSA	Ánodo dimensionalmente estable
NTU	Unidades Nefelométricas de turbidez
CV	Carbón vítreo
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

1. Introducción

1.1 Motivación

El agua es un recurso natural importante, ya que además de formar parte de todos los seres vivos, el ser humano la ha usado para generar productos que ayudan a su bienestar aprovechando las bondades de sus propiedades físicas y químicas. El constante crecimiento en la población y desarrollo de las sociedades han llevado a un incremento en la demanda del agua debido a su uso en las actividades domésticas, industriales y en la agrícolas (Sharma y Sanghi, 2012). Este crecimiento en la demanda del agua conlleva a un constante aumento en la contaminación de los ríos, lagos y aguas subterráneas, desestabilizando el equilibrio del que depende la vida en la tierra.

Debido a las actividades del ser humano, el ecosistema acuático es contaminado por los residuos agrícolas, domésticos e industriales permitiendo la entrada de contaminantes como: compuestos nitrogenados y fosfatados, aceites de petróleo, hidrocarburos clorados, disolventes, pesticidas y metales pesados por mencionar algunos. En los últimos años se han detectado nuevos contaminantes en el medio acuático, a los cuales se les ha llamado “*contaminantes emergentes*”, aunque este tipo de contaminantes no están aún regulados, en el futuro éstos podrían regularse por la legislación dependiendo del daño que causen en la salud. En la sección 2.2 se describe con más detalle este tipo de contaminantes.

Dentro del grupo de contaminantes emergentes se encuentran los fármacos, estos compuestos se caracterizan por su compleja estructura química y son moléculas hidrofílicas que pueden tener carga e incluso poseer más de un grupo funcional.

Una vez que los productos farmacéuticos llegan al medio ambiente se transportan y/o distribuyen en el agua, aire o sedimentos, dependiendo de algunos factores como son las propiedades físicoquímicas y las características del medio receptor. Los fármacos presentes en el medio ambiente pueden afectar a los animales con órganos, tejidos, células o biomoléculas similares a las del ser humano (Fent y col., 2006). Sin embargo, en la actualidad aún no se cuenta con el conocimiento preciso sobre los efectos de la presencia de estas sustancias en el medio ambiente.

Algunos de los fármacos que más comúnmente se encuentran en aguas residuales municipales y que por ende pueden llegar al medio ambiente y afectar al ecosistema son (Quesada, 2009; Henríquez, 2012):

- **Antibióticos:** Pueden inducir el desarrollo de resistencia antibacteriana y algunos afectan el crecimiento, la reproducción y la movilidad de diferentes organismos.
- **Anti-inflamatorios no esteroideos:** Tienen un efecto inhibitorio en el crecimiento y movilidad sobre determinadas funciones en vertebrados (no mamíferos) e invertebrados.

- **Anticonceptivos:** Inhiben el crecimiento y la reproducción, producen cambios morfológicos, feminización y mortalidad.

La presencia de fármacos en aguas residuales municipales es capaz de generar efectos negativos en el hombre y en el medio ambiente, por lo que es necesario contar con un tratamiento de aguas residuales eficiente.

En la actualidad, las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) no son capaces de eliminar completamente los fármacos de las aguas debido a la resistencia que presentan ante los tratamientos por degradación biológica. Por ello, se están buscando posibles soluciones a este problema a través de la incorporación de los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POA). En los POA se busca la producción de oxidantes altamente reactivos como es el radical $\bullet\text{OH}$, el cual es un radical no selectivo capaz de degradar una gran cantidad de moléculas orgánicas.

1.2 Justificación

La búsqueda de una mejor calidad de vida, el aumento en la longevidad de la población y con ello en el número de personas de la tercera edad, la ineficiencia de las EDAR y sobre todo, la falta de control de los desechos farmacéuticos ha llevado a los investigadores a estudiar y desarrollar nuevos procesos para su eliminación de los efluentes de las EDAR, con el fin de evitar su continua introducción al medio ambiente. Los POA constituye una alternativa viable si se usan en conjunto con las EDAR ya que se mejora la eficiencia del tratamiento de la planta (Klavarioti y col. 2009). En este proyecto se evaluaron los siguientes POA: 1) sonoquímica, 2) electroquímica, y 3) la sonoquímica en conjunto con electroquímica para la remoción de la amoxicilina (fármaco) de un medio acuoso con el fin de desarrollar un proceso eficiente para dicho propósito.

2. Estado del arte

2.1 El agua y su ciclo de contaminación

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida seguido del aire. El 70 % de la superficie terrestre está cubierta de ella pero solo el 0.00192 % se encuentra disponible para el consumo humano. En la Tabla 1 se puede observar que los océanos conforman el 97 % del agua total y el restante 3 % está distribuido en capas de hielo, fuentes subterráneas, lagos, ríos, estanques, en la atmósfera y en el agua contenida en organismos vivos. El agua dulce de los ríos y lagos es apenas el 0.01 % del agua total presente en la tierra. La demanda de agua por el ser humano es principalmente agua dulce por lo que dependemos de una muy pequeña cantidad de ella (Agarwal, 2005; Sharma y Sanghi, 2012).

Tabla 1. Distribución de agua en la tierra (Agarwal, 2005).

Componente	Km ³	Geograms(G)	%
Océano	1 300 000 000	13 000.00	96.4
Capas de hielo	24 000 000	240.00	1.78
Aguas subterráneas	24 000 000	240.00	1.78
Lagos	180 000	1.80	0.01
Atmosfera	13 000	0.13	0.001
Ríos	2 000	0.02	0.00015
Agua en organismos vivos	1 000	0.01	0.000075

G=1x10¹⁴ton

El agua es un recurso natural importante, no solo por el hecho de que forme parte de los seres vivos sino también por su participación para efectuar reacciones biológicas y químicas, por el uso de sus propiedades físicas en la industria para servicios auxiliares (refrigeración y calefacción, vaporización, lavado, etc.), por su uso en las actividades ganaderas y agrícolas entre otras actividades, todo con el fin de buscar el bienestar del hombre. Sin embargo, su uso inadecuado como medio de eliminación de residuos y el incremento en su demanda han sido causales de la contaminación de ríos, lagos y aguas subterráneas, generando un desequilibrio en la naturaleza.

En la Figura 1 se muestran las diferentes vías por las que entran los contaminantes al medio ambiente, en donde se puede observar que la contaminación química del medio acuático está dada principalmente por las aguas residuales urbanas, industriales y ganaderas (Barceló y López de Alda, 2005). Además, los desechos tóxicos que entran al medio ambiente pueden ser distribuidos debido a sus propiedades fisicoquímicas a través de los distintos ecosistemas ambientales y por ello no se mantienen en un solo lugar.

Figura 1. Ciclo de contaminación del agua (Barceló y López de Alda, 2005).

Algunos de los contaminantes presentes en las agua subterráneas, abastecimientos e incluso en el agua potable son los fármacos, productos de uso personal, medicamentos veterinarios, surfactantes, aditivos industriales y otros productos antropogénicos (aquellos sintetizados o indirectamente producidos por las actividades humanas) que forman parte de los llamados “*contaminantes emergentes*”.

2.2 Contaminantes emergentes

La mayoría de los contaminantes emergentes no se encuentran regulados por la legislación vigente pero pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de sus efectos en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia. La característica de este grupo de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente (Becerril, 2009; Manzano, 2009).

Los contaminantes emergentes no son necesariamente químicos nuevos. Estos pueden ser sustancias que han estado presentes en el medio ambiente por un largo tiempo pero su presencia e importancia en éste apenas están siendo reconocidas. Los contaminantes emergentes surgen de un conjunto de productos y cubren un amplio rango de químicos como son (Boxall, 2012):

- Compuestos producidos de manera natural como las toxinas producidas por hongos, bacterias y plantas.
- Productos de cuidado personal, tales como los aceites con esencias, hierbas medicinales y fragancias.
- Contaminantes orgánicos persistentes como los retardantes de flama y compuestos similares a las dioxinas.
- Medicamentos veterinarios como antibióticos y agentes antiparasitarios.
- Hormonas tales como estrógenos sintéticos y naturales, así como los andrógenos.
- Las partículas de nanomateriales.
- Medicamentos de uso humano.
- Los metabolitos y productos de transformación a partir de reacciones de degradación biológicas y químicas.

La mayoría de los contaminantes emergentes provienen de los hogares y ésta es la principal diferencia con los contaminantes convencionales. Una buena parte de las aguas residuales de los hogares llegan a las EDAR municipales que se encargan de remover sólidos, eliminar bacterias y otros agentes patógenos, pero no están diseñadas para eliminar químicos específicos (Glassmeyer, 2007).

2.3 Presencia de fármacos en el medio acuático

Los fármacos forman parte de un grupo de medicamentos de la medicina humana y veterinaria, y son utilizados en todo el mundo. Estos medicamentos forman parte de los contaminantes emergentes y pueden entrar en el medio ambiente no sólo a través de las excreciones donde una gran parte de los fármacos se eliminan del cuerpo sin ser metabolizados, sino también a partir de las aguas residuales de las industrias farmacéuticas y hospitales que llegan al medio ambiente, contaminando aguas subterráneas y superficiales. Además, se debe tener en cuenta que muchos países no cuentan con un programa para la disposición adecuada de los fármacos que ya no son utilizados y éstos terminan en el inodoro o en los basureros municipales siendo vías de entrada al medio ambiente para llegar a los medios acuáticos.

Debido a la creciente sensibilidad de los instrumentos analíticos, en las últimas décadas la resolución analítica ha mejorado, permitiendo la detección de los fármacos en el medioambiente en concentraciones de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Hoy en día, el avance tecnológico ha permitido el reconocimiento de este tipo de contaminantes pero aun no se sabe con exactitud su impacto en el medio ambiente. En la Tabla 2 se muestran los fármacos encontrados con mayor incidencia en el medio ambiente (Kümmerer, 2010; Quesada, 2009; Glassmeyer, 2007; Klavarioti y col., 2009).

Entre los fármacos con mayor prescripción se encuentran los analgésicos, anti-inflamatorios, antiepilépticos, antibióticos y los β -bloqueantes, los cuales pueden llegar a las aguas subterráneas contaminando los mantos acuíferos o pueden permanecer retenidos en el suelo afectando el ecosistema y perjudicando a los seres humanos a través de la cadena alimenticia.

La existencia de antibióticos en el medio ambiente genera una gran preocupación debido a la posibilidad de que las cepas bacterianas se hagan resistentes a estos compuestos, resultando en un futuro ineficientes para contra-atacar algunas enfermedades. Además, algunos antibióticos afectan el crecimiento, la reproducción y la movilidad de diferentes organismos.

De acuerdo con la Asociación Nacional de Farmacias de México, los antibióticos más vendidos en México son (García, 2010):

- Antibacterianos sistemáticos.
- Penicilina de amplio espectro.
- Penicilina de amplio espectro inyectables.
- Cefalosporinas.
- Trimetropina y agentes similares.
- Macrólidos y similares.

Tabla 2. Fármacos con mayor incidencia en aguas residuales y sus concentraciones (Klavarioti y col. 2009).

Uso terapéutico	Tipo	Nombre del fármaco
Antibióticos		Las sulfonamidas: sulfametoxazol ($0.02-0.58 \mu\text{g L}^{-1}$) fluoroquinolonas: ofloxacina ($6-52 \text{ ng L}^{-1}$), ciprofloxacina ($6-60 \text{ ng L}^{-1}$) bacteriostático: trimetoprim ($0.11-0.37 \mu\text{g L}^{-1}$) Penicilina grupo: penicilina G ($<0.025 \mu\text{g L}^{-1}$)
Analgésico/antipiréticos	Analgésicos, antipiréticos y antiinflamatorios no esteroideos	El acetaminofeno ($10-23.33 \mu\text{g L}^{-1}$), Diclofenaco ($0.01-510 \mu\text{g L}^{-1}$), Naproxeno ($0.5-7.84 \mu\text{g L}^{-1}$), Ibuprofeno ($0.49-990 \mu\text{g L}^{-1}$), Ketoprofeno ($0.13-3 \mu\text{g L}^{-1}$) Carbamazepina ($0.1-1.68 \mu\text{g L}^{-1}$)
Medicamentos para el sistema nervioso central (SNC)	Antiepilépticos Estimulantes del SNC	La cafeína ($3.2-11.44 \mu\text{g L}^{-1}$)
Medicamentos cardiovasculares	Bloqueadores beta Reductores de colesterol y triglicéridos	Propranolol ($0.05 \mu\text{g L}^{-1}$), Atenolol ($10-730 \text{ ng L}^{-1}$), Metoprolol ($10-390 \text{ ng L}^{-1}$) Ácido clofibrico ($0.47-170 \mu\text{g L}^{-1}$), Gemfibrozilo ($0.3-3 \mu\text{g L}^{-1}$), Fezafibrate ($0.1-7.60 \mu\text{g L}^{-1}$)
Tratamientos de endocrinología	Hormonas esteroidales	17α -etinilestradiol (1 ng L^{-1}), Estrona, 17β -estradiol, estriol (generalmente $<10 \text{ ng L}^{-1}$)
Compuestos halogenados para ayuda de diagnóstico	Iodado como medio de contraste para rayos X	Iopromida ($0.026-7.5 \mu\text{g L}^{-1}$), Iomeprol ($1.6 \mu\text{g L}^{-1}$)

- Fluoroquinolonas.
- Penicilinas de medio y bajo espectro.

Dentro de las penicilinas de amplio espectro se encuentra la amoxicilina, que es utilizada para las infecciones causadas por bacterias, como la neumonía, bronquitis, gonorrea e infecciones de los oídos, nariz, garganta, vías urinarias y la piel; su composición consta de 52.59 % de C, 5.24 % de H, 11.5 % de N, 21.89 % de O y 8.78 % de S. Los grupos funcionales con los que cuenta la molécula de amoxicilina son: ácido carboxílico (-COOH), cetona (-CO), azufre (S), amida (CONH₂), alcohol (-OH), amina (-NH₂) y metilo (-CH₃). En la Figura 2 se muestra la molécula de la amoxicilina en donde se puede apreciar la ubicación de estos grupos funcionales.

Figura 2. Molécula de amoxicilina.

Algunas propiedades físicas y químicas de la amoxicilina se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas de la amoxicilina.

Fórmula	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Peso molecular	365,4 g mol ⁻¹
Solubilidad en agua	4,0 mg ml ⁻¹
pH en solución acuosa	4,7
pKa	2.4 , 9.6

2.4 Tratamiento de aguas residuales

Lo que se busca en las EDAR es reducir al mínimo la contaminación del agua para que ésta pueda regresar al medio ambiente con características similares a las que tenía antes de ser utilizada. Durante el proceso de depuración del agua, la materia orgánica se transforma en una masa de biosólidos (fangos) la cual es separada del agua dando lugar a dos líneas de tratamiento. Debido a que el presente trabajo se relaciona con la purificación de aguas residuales, nos enfocaremos a esta línea de tratamiento (Figura 3), teniendo en cuenta que no es necesario encontrar todas las etapas mencionadas en cualquier EDAR

Figura 3. Etapas de las estaciones depuradoras de aguas residuales (Xunta de Galicia, 2014).

Inicialmente el agua entra a un pretratamiento y pasa a una decantación primaria pero esta última no siempre está presente en las EDAR. En esta etapa se realiza la separación física de los sólidos más gruesos (plásticos, trapos, etc.), arena y grasa.

Una vez retirados los sólidos más gruesos, el agua es dirigida a un reactor biológico (tratamiento secundario) en donde la materia orgánica disuelta en el agua se transforma en una masa de biosólidos mediante el uso de bacterias. Dentro de este tratamiento secundario se puede contemplar la decantación secundaria que consiste en la separación del agua y los biosólidos formados en el proceso biológico.

Finalmente, el agua pasa al tratamiento terciario en donde es sometida a procesos físicos o químicos para reducir el nivel de agentes patógenos. En esta etapa se busca mejorar la calidad del agua, por lo que se puede encontrar en aquellas EDAR que vierten sus aguas en zonas protegidas (Glassmeyer, 2007; Henríquez, 2012).

Debido al ciclo de contaminación del agua, los fármacos llegan a las plantas depuradoras de aguas y no son eliminados por completo ya que son resistentes a los tratamientos por degradación biológica. Por lo tanto, pueden permanecer disueltos en la parte acuosa o adsorberse en los biosólidos (Quesada, 2009). Debido a la ineficiencia que presentan los

tratamientos convencionales para la degradación de productos farmacéuticos, actualmente se está buscando mejorar el proceso de las EDAR haciendo uso de los POA, los cuales se detallan en la siguiente sección.

2.5 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los sistemas de tratamiento terciario con los que actualmente cuentan las estaciones depuradoras de aguas residuales, como los son la micro y ultrafiltración, ósmosis inversa, adsorción con carbón activo, filtro de arena, etc., no son eficientes para la eliminación de los contaminantes emergentes, lo que genera la necesidad de adicionar una etapa para lograr este objetivo. Esta etapa puede consistir en el uso de los POA.

Lo que se busca principalmente con los POA es la producción de radicales hidroxilos en el agua ($\bullet\text{OH}$). El radical hidroxilo tiene un alto potencial de oxidación (2.8 V) el cual es mucho mayor que otros oxidantes tradicionales (ver Tabla 4), tiene una alta reactividad por lo tanto un tiempo de vida corto y es un agente oxidante no selectivo. Lo que se busca con estos radicales es transformar los contaminantes a CO_2 , agua y compuestos inorgánicos, o por lo menos, convertirlos en productos inocuos.

Tabla 4. Potencial de oxidación de algunos oxidantes más comunes (Vincenzo y col., 2011).

Oxidante	Potencial de oxidación V vs NHE
F_2	3.03
$\bullet\text{OH}$	2.80
$\bullet\text{O}$	2.42
O_3	2.07
$\bullet\text{OH}_2$	1.70
H_2O_2	1.78
HOCl	1.49
Cl_2	1.36

Los POA se pueden clasificar de la forma siguiente: (1) procesos de degradación fotoquímica (UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), (2) fotocátalisis (TiO_2/UV , foto-Fenton), (3) procesos de oxidación química (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) y (4) sonólisis. Se debe de tener en cuenta que los procesos de radiación inducida, oxidación con aire húmedo, oxidación en agua supercrítica y los procesos electroquímicos también son considerados como POA (Vincenzo y col., 2011; Osorio y col., 2011).

La investigación y desarrollo que se ha realizado en los últimos años referente a estos procesos se debe principalmente a la diversidad de tecnologías aplicadas y a su posible aplicación en otras áreas. Los POA han encontrado aplicación no sólo en el tratamiento de aguas residuales, sino también son aplicados en el tratamiento de aguas subterráneas,

remediación de suelos, acondicionamiento de los lodos de aguas residuales, producción de agua ultrapura, en el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles y el control de olores.

Los POA se pueden emplear solos o acoplarlos con otros procesos biológicos o fisicoquímicos dependiendo de las propiedades de las aguas residuales y del objetivo del tratamiento con el fin de lograr una mayor eficiencia en la remoción de los contaminantes. Este tipo de procesos pueden ser utilizados en la etapa terciaria de las EDAR pero también como una etapa de pretratamiento para facilitar la biodegradabilidad de compuestos biorecalcitrantes, seguido de un tratamiento biológico (Klavarioti y col., 2009; Quesada, 2009).

Algunos estudios como los realizados por Ciríaco y col. (2008), Naddeo y col. (2009), y Ghauch y col. (2009) han demostrado que los POA son eficientes para la destrucción completa de los fármacos, pero no necesariamente es acompañada por la mineralización de éstos, obteniéndose en la mayoría de los casos productos más biodegradables y menos tóxicos que los fármacos originales, lo que implica que un post-tratamiento biológico puede ser factible.

2.5.1 Ultrasonido

El ultrasonido son ondas sonoras de frecuencias superiores a las que pueden ser percibidas por el oído humano (mayores a 16 kHz y menores a 1 GHz). La energía que aplica el ultrasonido en un medio líquido no es absorbida por las moléculas, es transmitida por ondas a través del medio por la vibración de éstas, las ondas conducen a la aparición de fases de compresión y expansión en el seno del medio originando el fenómeno de cavitación.

La cavitación se define como la creación de burbujas o vacíos de gas en el líquido o la expansión de una burbuja ya existente a un tamaño donde los efectos macroscópicos pueden ser observados. El gas que se encuentra en las burbujas puede ser del mismo líquido donde se está aplicando el ultrasonido, de otro gas o una combinación de ambos (Arroyo y Flores, 2001).

La cavitación se produce en respuesta a una reducción de la presión que ocurre en un campo acústico, la presión debe estar lo suficientemente por debajo de la presión de vapor del líquido o de igual manera puede ocurrir debido a la elevación de la temperatura por arriba del punto de ebullición.

Cuando la presión local es menor que la ambiental, en el volumen del fluido se produce una gran cantidad de burbujas que crecen durante el intervalo de compresión y expansión acústica (Figura 4A). Cuando la presión se incrementa, comprime a las burbujas que se encuentran presentes (Figura 4B y 4C) aumentando la temperatura del gas que se encuentra dentro de ella hasta que colapsa (Figura 4D) generando temperaturas de aproximadamente 5200 K y presiones de 2 000 atm, formando especies altamente reactivas como los radicales

hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) en la interfase gas/líquido y una menor medida en el bulto, y de igual manera existe la generación de peróxido de hidrogeno (H_2O_2). Las reacciones para obtener estos radicales son (Quesada, 2009; Arroyo y Flores, 2001; Osorio y col., 2011; Goel y col. 2004):

El grado de crecimiento y colapso durante un ciclo acústico y el tiempo de vida de la burbuja, depende de la amplitud de la presión acústica, la presión ambiental, la frecuencia acústica, y de las características del líquido y de los gases disueltos.

Figura 4. Ciclo de cavitación acústica (TESTLAB SRL, 2013).

En el proceso de cavitación existen tres sitios potenciales en los que se puede llevar a cabo las reacciones químicas: dentro de la burbuja, en la interfase superficie de burbuja/líquido y en el volumen del fluido, lo cual se indica en la Figura 5.

Figura 5. Posibles sitios de reacción química para la degradación de los fármacos (Quesada, 2009).

En el interior o cerca de la burbuja se pueden llevar a cabo reacciones pirolíticas, así como las reacciones químicas por radicales presentes en el líquido, siendo las vías de degradación mediante un proceso denominado sonoquímico (Quesada, 2009). Los productos orgánicos poco solubles o con una alta volatilidad se pueden degradar dentro de las burbujas o en la interfase gas/líquido, por lo que el uso del ultrasonido es un método apropiado para la descomposición de fármacos (Klavarioti y col., 2009; Quesada, 2009).

Los factores que afectan al proceso de cavitación y que deben ser considerados en la remoción de fármacos son:

- **Presencia de gases:** Se consideran como núcleos de formación de burbujas, si son de una solubilidad alta formarían mayores núcleos de cavitación.
- **Presión externa:** Si la presión externa es mayor, se requiere aumentar la presión acústica y la intensidad para lograr la cavitación.
- **Viscosidad y tensión superficial:** Por la energía requerida para separar las moléculas.
- **Temperatura:** A mayores temperaturas disminuye la viscosidad y tensión superficial, lo que implica una menor intensidad acústica.
- **Frecuencia:** A mayor frecuencia el tiempo del ciclo es corto, lo que no permite el crecimiento de la burbuja (la cavitación no se produce a frecuencias mayores de 5 MHz).

2.5.2 Oxidación electroquímica

El uso de la electricidad para el tratamiento de agua fue propuesto por primera vez en el Reino Unido en 1889 y, con las nuevas normas de calidad para el agua potable y la regulación ambiental para la descarga de aguas residuales, la aplicación de la electroquímica retomó importancia durante las últimas dos décadas. Por esta razón, en la actualidad existen empresas que facilitan las instalaciones para la recuperación de metales, el tratamiento de agua potable y aguas residuales provenientes de las curtidurías, galvanoplastia, textiles, etc. En algunos casos, la electroquímica puede ser un paso necesario en el tratamiento de aguas residuales debido a su capacidad de remover contaminantes refractantes (contaminantes como los surfactantes, fenoles y pesticidas que tienen una degradación biológica muy lenta y tienden a resistir tratamientos convencionales) de las aguas residuales (Guohua, 2004).

La electroquímica trata la interrelación de los fenómenos químicos y eléctricos, así como el estudio de las propiedades eléctricas de los electrolitos soportes, mediante las reacciones de oxidación-reducción. En este tipo de reacciones se produce básicamente un intercambio entre los electrones de los electrodos y los iones o moléculas de la solución, mediante la aplicación de una diferencia de potencial, que genera una corriente donde los electrones fluyen desde el punto más negativo hasta el más positivo.

La oxidación electroquímica es un proceso de oxidación avanzada, en éste proceso se busca la generación de especies con valores de potencial relativamente altos como lo son el radical hidroxilo y el peróxido de hidrógeno, con el fin de oxidar los contaminantes presentes en el agua.

La oxidación de los contaminantes orgánicos mediante este proceso, se puede producir en la superficie del ánodo debido a la transferencia de electrones y dentro del bulto, ya que en este se producen oxidantes formados electroquímicamente (el cloro, el hipoclorito, los radicales hidroxilos, ozono y peróxido de hidrógeno).

Cuando se usa un ánodo de óxido metálico en el proceso de oxidación electroquímica, se obtienen radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del ánodo (Ec. 2.6) y a su vez estos radicales pueden formar oxígeno activo quimisorbido (Ec. 2.7). Además, si se utiliza un voltaje alto en el sistema, es posible la formación de radicales libres como $\bullet\text{OH}$, $\text{O}\bullet$, H^+ y H_2O_2 . A continuación se presentan las reacciones que se pueden llevar a cabo en la superficie del ánodo durante el proceso electroquímico (Uğurlu y col., 2006).

Ánodo:

Cátodo:

Los parámetros críticos para la oxidación electroquímica son: el material del ánodo, el tipo de electrolito soporte, la corriente aplicada, el pH del efluente y la concentración inicial del compuesto orgánico.

Para obtener una oxidación superficial eficiente es importante el material del ánodo con el que se está trabajando y es por esto que en los últimos años se han estudiado materiales como: carbón vítreo, Ti/RuO₂, Ti/Pt–Ir fibra de carbón, MnO₂, Pt-carbón negro, acero inoxidable, retícula de carbón vítreo entre otros, todos en presencia de un electrolito soporte

adecuado. Sin embargo, ninguno de los materiales anteriores ha mostrado simultáneamente suficiente actividad y estabilidad (Guohua, 2004).

El electrolito soporte que comúnmente se utiliza es el NaCl debido a su conductividad en el efluente y al mismo tiempo a la generación de oxidantes de cloro (Ec. 2.11) que ayudan a la oxidación de los contaminantes, pero se debe tener cuidado ya que al mismo tiempo los productos formados pueden ser tóxicos (Klavarioti y col., 2009; Quezada y Varela, 2009).

Debido a la formación de estos agentes oxidantes, los contaminantes presentes en las aguas pueden ser oxidados mediante las siguientes reacciones (Guohua, 2004; Uğurlu y col., 2006):

Unas de las ventajas de la oxidación directa en la superficie del ánodo es que no se requiere de la adición de una gran cantidad de químicos en las aguas residuales o la alimentación de oxígeno a través del cátodo y no se producen contaminantes secundarios.

Además, al sistema se puede agregar sales de Fe^{2+} o su formación in-situ a partir de la disolución de un ánodo de hierro para lograr una mejor eficiencia de la oxidación de los compuestos orgánicos ya que ésta sal reacciona con el H_2O_2 electro-generado produciéndose una reacción Fenton (Ecs. 2.15-2.18) y obteniendo radicales hidroxilo (Delfín y col., 2009).

2.5.3 Electrocoagulación

La electrocoagulación es un proceso que se lleva a cabo en una celda electroquímica, ésta consiste en la remoción de las partículas contaminantes que se encuentran disueltas,

suspendidas o emulsionadas en un medio acuoso, haciendo pasar corriente eléctrica entre dos electrodos que se encuentran sumergidos en las aguas residuales (Restrepo y col., 2006; Butler y col., 2001).

El proceso de electrocoagulación reside en la generación de coagulantes in-situ mediante la disolución eléctrica del ánodo siendo los materiales más utilizados el hierro y el aluminio. El coagulante generado neutraliza y atrapa las partículas de los contaminantes, formando aglomerados que son menos coloidales y menos solubles, y que dependiendo de su densidad e hidrofobicidad pueden flotar o precipitar facilitando la remoción de los contaminantes. Al mismo tiempo que la formación del coagulante, existe la generación del gas de hidrogeno que es liberado en el cátodo y puede ayudar a la flotación de las partículas floculadas (Arango, 2005).

Cuando el hierro es utilizado como ánodo en un medio alcalino se obtiene la formación de hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$ (Ecs. 2.19-2.21), mientras que en un medio ácido se presenta la formación de hidróxido férrico $Fe(OH)_3$ (Ecs. 2.22-2.24). Los mecanismos de estas reacciones son (Restrepo y col. 2006; Guohua, 2004):

Condiciones alcalinas, se favorece la formación de $Fe(OH)_2$.

Ánodo:

Cátodo:

Condiciones ácidas, se favorece la formación de $Fe(OH)_3$.

Ánodo:

Cátodo:

En presencia de los hidróxidos de hierro, los coloides se aglomeran, siendo removidos por formación de complejos o mediante atracciones electrostáticas.

Dentro de las ventajas que incluye un tratamiento de electrocoagulación es la alta eficiencia para la eliminación de las partículas, la facilidad de la aplicación de un sistema de tratamiento compacto, un costo de implementación relativamente bajo y la posibilidad de una completa automatización. Este método se ha utilizado principalmente para el tratamiento de aguas residuales de las industrias textiles, municipales, en la industria del petróleo, aplicada en suspensiones de agua y aceite, etc.

La eficiencia de la electrocoagulación se ve afectada por algunas características del sistema como son (Guohua, 2004):

- **Densidad de corriente:** Determina la cantidad de iones de Al^{3+} o Fe^{2+} generados por los electrodos de sacrificio respectivos. La masa electroquímica equivalente para el hierro es de 1041 mg Ah^{-1} . Para la selección de este parámetro, se deben de considerar otros factores como el pH y la temperatura.
- **Presencia de NaCl:** Se emplea para aumentar la conductividad de las aguas a tratar, genera picaduras en el ánodo e inhibe la pasivación de los electrodos.
- **pH:** Influye en la eficacia de la corriente, así como en la solubilidad de los hidróxidos de metal. Es más conveniente trabajar a pHs ácidos o alcalinos ya que a pH neutro el consumo de energía es mayor debido a la disminución de la conductividad.
- **Temperatura:** La velocidad de las reacciones electroquímicas incrementa conforme se incrementa la temperatura. Se ha encontrado que para el uso de hierro como ánodo, conforme se aumenta la temperatura de 20 a 30 °C aumenta la conductividad, reduciéndose el consumo de energía, pero si se pasa de los 37 °C la eficiencia del proceso disminuye debido a la formación de flóculos inadecuados o a un aumento en la solubilidad de los precipitados.
- **Material del electrodo:** Los electrodos más utilizados son de aluminio y hierro, pero para evitar la pasivación a partir de la formación de capas de óxido, se debe de tener especial cuidado con la limpieza de la superficie de los electrodos.

3. Antecedentes

En los últimos años, numerosos estudios han mostrado la presencia de fármacos en el medio ambiente los cuales son perjudiciales para el equilibrio del ecosistema. Por este motivo se han estudiando nuevas metodologías para la eliminación de estos contaminantes, algunas de estas metodologías son: ozonización en medio alcalino, foto-Fenton, sono-Fenton, oxidación electroquímica, entre otras.

Uno de los trabajos significativos es el propuesto por Manzano y col. (2009) quienes estudiaron la eliminación de fármacos presentes en aguas residuales urbanas mediante

procesos tipo Fenton heterogéneos (sono-fenton y foto-fenton). Ellos analizaron la degradación de una mezcla de 10 mg L⁻¹ de ocho distintos fármacos con naturaleza diferente entre sí (nicotina, ranitidine, 4 -AAA, hydrochlorothiazide, sulfamethaxozol, carbamazepina, diclofenaco y gemfibrozil) modificando la concentración inicial de peróxido de hidrogeno (50, 100, 200 y 450 mg L⁻¹). Encontraron que la mejor degradación se obtiene cuando se añaden 100 mg L⁻¹ de peróxido de hidrógeno al medio de reacción obteniendo valores de conversión cercanos al 90 %. Utilizaron un catalizador de iones de hierro soportado en un sólido silíceo SBA-15 para evitar etapas posteriores al tratamiento y así conseguir la eliminación de las sales de hierro. Encontraron que la desaparición de los contaminantes no se puede atribuir al fenómeno de adsorción.

Quesada (2009) estudió la degradación de la levodopa y el paracetamol con el uso de ultrasonido de alta frecuencia. Estudiaron la influencia de parámetros de operación como son la frecuencia, la potencia y la concentración de los contaminantes siguiendo el grado de mineralización alcanzado (Demanda Química de Oxígeno, DQO). Los experimentos de degradación de la levodopa y el paracetamol se realizaron utilizando 300 ml de disolución a concentraciones de 25, 50, 100 y 150 mg L⁻¹ de dichos fármacos. Utilizaron frecuencias de 574, 860 y 1134 kHz y 4 niveles de potencia (32, 22, 17 y 9 W) manteniendo la temperatura a 20 °C y sin tener control del pH, y posteriormente mantuvieron controlado el pH y permitieron que variara la temperatura.

Quesada (2009) encontró que la cantidad de levodopa y paracetamol que se degrada cuando se parte de 150 mg L⁻¹ es 2.8 (para la levodopa) y 3.8 (para el paracetamol) veces superior a la cantidad degradada cuando la cantidad inicial del fármaco es 25 mg L⁻¹. Obtuvo una mayor remoción de fármacos a frecuencias bajas así como a potencias mayores. Encontró que la velocidad de degradación del paracetamol encuentra su máximo cuando se trabaja a pH = 5 y en el caso de la levodopa, valores del pH menores favorecen la oxidación de la misma. La adición de H₂O₂ puede mejorar la eficiencia de degradación de ambos compuestos, encontrándose un óptimo equivalente a 5 veces la estequiometria para el paracetamol y 10 veces la estequiometria para la levodopa.

Naddeo y col. (2009) estudiaron la influencia del pH (3-11), potencia inyectada por unidad de volumen (20-100 W L⁻¹), concentración inicial (2.5-10 mg L⁻¹) y el efecto de la adición de gases (burbujeo de aire) en la degradación de fármacos (amoxicilina AMX, diclofenaco DCF, y carbamezapina CBZ), por medio de sonólisis. Emplearon un reactor por lote de 300 ml con una sonda de 20 kHz de frecuencia y en una muestra de 200 ml de agua residual. El reactor se acopló con un termopar para medir la temperatura del medio. La degradación (Absorbancia UV), generación de radicales oxhidrilo (concentración de H₂O₂), la mineralización (carbón orgánico total COT y demanda química de oxígeno DQO), la biodegradabilidad aeróbica (DBO5/COD), fueron evaluados durante la sonólisis. La conversión de los fármacos aumentó en medios ácidos y con aire disuelto, de igual forma con el aumento de la potencia inyectada por unidad de volumen. Encontraron que la

velocidad de reacción incrementa conforme aumenta la concentración inicial de los fármacos y que ésta obedece a una reacción de primer orden para los estudios realizados con los compuestos puros y en los estudios con diferentes mezclas la velocidad de reacción permaneció constante. Los estudios realizados con *Daphnia magna*, *Pseudokirchmeriella subcapita* y *Lepidium sativum* con el efluente tratado, redujeron la toxicidad hasta cierto punto, debido a ciertas condiciones experimentales, no lograron la reducción de toxicidad que esperaban, por esto, concluyeron que aún es necesario la optimización de las variables del proceso de sonólisis.

Escorcia y col. (2013) realizaron pruebas de degradación de amoxicilina mediante fotocátalisis solar heterogénea soportado en TiO_2 . Encontraron que la amoxicilina se hidroliza fácilmente a concentraciones bajas y pHs ácidos. Este proceso es más efectivo comparado con la degradación por fotólisis directa y adsorción molecular.

Padilla y col.(2004) realizaron la degradación oxidativa del 2,4-diclorofenol por vía sonoelectroquímica a diferentes densidades de corriente (80, 75, 70, 30, 15 y 5 Ma cm^{-2}), usando una onda ultrasónica de 44 kHz de frecuencia y con Na_2SO_4 1M como electrolito soporte, utilizando como ánodo y cátodo un espiral de platino de área de 6 cm^2 . Los resultados fueron comparados con los obtenidos utilizando solamente electroquímica y concluyeron que el 2,4-diclorofenol alcanza un porcentaje de degradación superior al 99 % para densidades de corrientes aplicadas al sistema superiores a 30 mA cm^{-2} .

Yan-ze y col. (2012) realizaron la degradación sonoelectroquímica de fenol en soluciones acuosas con electrodos de acero inoxidable y el ultrasonido de alta frecuencia (850 kHz) a temperatura constante. De los sistemas combinados obtuvieron una eliminación del fenol del 75 % y un efecto sinérgico del 60 % bajo condiciones ligeramente ácidas. Altas concentraciones de electrolito (sulfato de sodio) y un voltaje eléctrico alto, son las condiciones favorables para la degradación de fenol. Observaron que la degradación del fenol sigue una reacción de pseudo primer orden.

De acuerdo a nuestro conocimiento en la literatura, no existen trabajos previos en los cuales se haya evaluado la remoción de amoxicilina usando métodos electroquímicos. A continuación se describen los objetivos generales y particulares que se desean alcanzar en esta tesis.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Remover amoxicilina de soluciones acuosas mediante el uso de reactores electroquímicos en conjunto con irradiación ultrasónica.

4.2 Objetivos particulares

- Evaluar los efectos del ultrasonido y del proceso electroquímico en la remoción de la amoxicilina.
- Obtener las cinéticas de remoción de la amoxicilina para diferentes condiciones de operación del proceso ultrasónico, electroquímico y sonoelectroquímico.
- Obtener un modelo de un reactor continuo de tanque agitado para la remoción del contaminante.
- Proponer criterios de escalamiento para la implementación del proceso de remoción en la escala piloto/industrial.

5. Materiales y metodología

5.1 Materiales

1. Reactivos:

- 1.1 Amoxicilina de la marca SIGMAcon ≥ 900 μg por mg.
- 1.2 Cloruro de potasio de la marca J.T. Baker con una pureza del 99.5 %.
- 1.3 Agua desionizada.
- 1.4 Ácido clorhídrico con una pureza del 37.38 % de la marca J.T. Baker.

2. Equipo

- 2.1 Electrodo de carbón con un área superficial de 9.22 cm^2 .
- 2.2 Electrodo de carbón vítreo reticulado de Duocel® de 5 PPI (Poros por pulgada lineal).
- 2.3 Electrodo de fierro con un área superficial de 9.22 cm^2 de fabricación comerciales.
- 2.4 Electrodo DSA (Ánodo Dimensionalmente Estable).
- 2.5 Electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}_2$ con un -0.140 V vs NHE.
- 2.6 Vaso de precipitado de 250 ml.
- 2.7 Agitador magnético.
- 2.8 Parrilla de agitación.
- 2.9 Cuatro caimanes eléctricos.
- 2.10 Procesados ultrasónico Hielscher Ultrasonics Technology UP200S (200 watts, 24 kHz).
- 2.11 Multímetro Extech instrument ML720.

2.12 Fuente de energía Zurich DS-304M.

2.13 Medidor de potencia Extech modelo 380803.

3. Equipo analítico

3.1 Potenciostato/galvanostato 263A, apoyado del software Echem 270.

3.2 Espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35 UV/VIS.

3.3 HPLC Thermo Scientific con una columna C8, conectado a un espectrómetro de UV-Vis Thermo Scientific UV200.

3.4 Espectrómetro de absorción atómica Varian Spectra F220.

5.2 Diagrama de flujo del método experimental

La Figura 6 muestra el diagrama de flujo del método experimental utilizado durante el desarrollo de esta tesis.

Figura 6. Diagrama de flujo del método experimental.

5.3 Metodología

5.3.1 Microelectrólisis

Primero se buscó el potencial requerido para la degradación de la amoxicilina, este paso se realizó en una celda de microelectrólisis con tres electrodos, donde el electrodo de trabajo utilizado fue un disco de carbón con un área geométrica de 0.19 cm^2 , como contra electrodo una barra de grafito y un electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}_2$ con -0.140 V vs NHE (Normal Hydrogen Electrode).

Para este primer paso se hizo uso de dos soluciones, un blanco con una concentración de 0.1 M de KCl como electrolito soporte y una solución problema que además del electrolito soporte contenía una concentración de 30 ppm de amoxicilina. Los reactivos utilizados fueron de alta pureza y el agua fue desionizada. La celda se conectó a un potenciostato PARC 263A y se hizo uso del software Echem 270 con el fin de obtener los datos de un barrido desde -0.7 a 1.8 V .

Analizando los datos obtenidos en ambos barridos (Figura 6) se puede observar una diferencia máxima alrededor de un potencial de 1.4 V entre el barrido de ambas soluciones. A las corridas experimentales en las que se usó el proceso electroquímico se les aplicó un potencial mayor al encontrado (2.3 V) en la etapa de la microelectrólisis con el fin de asegurar la remoción del contaminante.

Figura 7. Potencial de oxidación de amoxicilina.

5.3.2 Longitud de onda con la que se determinará la concentración de amoxicilina en el medio acuoso

Durante las corridas experimentales se hizo uso de un espectrofotómetro UV/VIS para monitorear la concentración de dicho fármaco. En la Figura 7, se puede observar el espectro que exhibe la amoxicilina al aplicarle un barrido desde 700 a 200 nm, obteniendo una absorbancia máxima en una longitud de onda de 246 nm (ver curva de calibración en el anexo A). Es importante señalar que este valor podría variar en función del desgaste de las lámparas y del equipo.

Figura 8. Espectro UV de amoxicilina.

5.3.3. Degradación de amoxicilina con ultrasonido

En la Figura 9 se muestra el sistema que se utilizó para analizar el efecto del ultrasonido en la remoción de amoxicilina de una solución que consiste inicialmente de 30 ppm de dicho fármaco y 0.1 M de KCl, dicha solución se mantuvo a un pH aproximadamente de 3.0 mediante la adición de ácido clorhídrico. La solución se mantuvo en un baño de enfriamiento, se le aplicó una frecuencia de 24 kHz con una amplitud de onda del 100 % haciendo uso del dispositivo ultrasónico y con ayuda de una barra magnética la solución se mantuvo una agitación constante. Este proceso se llevó a cabo en un reactor por lote a nivel laboratorio (vaso de precipitado de 250 ml).

Figura 9. Proceso ultrasónico. 1-Dispositivo ultrasónico, 2 -sonotrodo, 3-Agitador magnético, 4 -baño de agua fría, 5 -Solución problema, 6 -parrilla de calentamiento.

5.3.4 Degradación de amoxicilina en el proceso electroquímico

La degradación de la amoxicilina se llevó a cabo en un reactor por lote similar al utilizado en el proceso de sonólisis. Dentro del reactor se hizo el arreglo de una celda electroquímica con un electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}_2$, un contra electrodo DSA y como electrodo de trabajo una barra de hierro y para un segundo caso de estudio el material del electrodo de trabajo se cambió por carbón vítreo. Este arreglo se puede observar en la Figura 10.

Figura 10. Proceso electroquímico. 1-Electrodo de trabajo, 2- DSA, 3-Electrodo de referencia, 4-Agitador magnético, 5-Fuente de alimentación de energía, 6-Multímetro, 7-Solución Problema, 8 - parrilla de calentamiento.

5.3.5 Degradación de amoxicilina en el proceso electroquímico asistido con ultrasonido

La degradación de la amoxicilina se llevó a cabo en un reactor por lote reactor similar al utilizado en los dos primeros experimentos. Dentro del tanque por lote se hizo el arreglo como se muestra en la Figura 11, el cual consta de una celda electroquímica con un electrodo de referencia de Hg/Hg₂O₂, un contra electrodo DSA y como electrodo de trabajo una barra de hierro. Simultáneamente al sistema se le aplicó ultrasonido a una frecuencia de 24 kHz con una amplitud del 100 % haciendo uso del dispositivo ultrasónico.

Figura 11. Proceso electroquímico asistido con ultrasonido. 1-Electrodo de trabajo, 2- DSA, 3-Electrodo de referencia, 4-Agitador magnético, 5-Fuente de alimentación de energía, 6-Multímetro, 7-Solución Problema, 8 -Parrilla de agitación, 9-Dispositivo ultrasónico, 10-Sonotrodo.

En cada proceso realizado se tomaron muestras de 3 ml cada 10 min y fueron analizadas a través de un espectrofotómetro UV-vis y/o un equipo de cromatografía líquida HPLC.

Los datos obtenidos fueron utilizados para la obtención de la cinética de remoción de la amoxicilina en cada proceso y éstos se muestran y analizan en la sección de resultados.

5.3.6 Modelado del reactor continuo de tanque agitado para la remoción de amoxicilina

Con el fin de evaluar el proceso de remoción de amoxicilina a nivel piloto, se realizó el modelado para un reactor continuo de tanque agitado (Figura 12) bajo las condiciones de operación utilizadas durante los experimentos (condiciones ambientales).

El balance general de materia se expresa como.

$$\frac{d(V\rho)}{dt} = \rho_o F_o - \rho F \quad (5.1)$$

Donde ρ_o y ρ (kg L^{-1}) corresponden a la densidad de la solución a la entrada y salida del reactor respectivamente, F_o y F son los flujos volumétricos que entran y salen del reactor (L min^{-1}) y V es el volumen de la solución (L).

Figura 12. Reactor continuo de tanque agitado

El balance de materia para la amoxicilina (A) se expresa como:

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = F_o C_{Ao} - FC_A - r_A V \quad (5.2)$$

Donde V es el volumen de la solución (L), C_{Ao} y C_A son las concentraciones de amoxicilina (mg L^{-1}) a la entrada y salida del reactor, finalmente r_A es la velocidad de reacción ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Derivando el término izquierdo de las ecs. 5.1 y 5.2 y suponiendo que $\rho_o = \rho$ se obtiene:

$$-\frac{dV}{dt} = F_o - F \quad (5.3)$$

$$V \frac{dC_A}{dt} - C_A \frac{dV}{dt} = F_o C_{Ao} - FC_A - r_A V \quad (5.4)$$

Debido a que no existe cambio de volumen en el sistema, $F_o = F$ y usando la ec. 5.3 en 5.4, obtenemos:

$$V \frac{dC_A}{dt} = F_o (C_{Ao} - C_A) - r_A V \quad (5.5)$$

Las ecuaciones anteriormente desarrolladas son para un sistema en estado transitorio y de volumen constante, y si se quiere representar para un estado estacionario, la C_A es constante por lo que el término de acumulación es cero como se muestra en la ec. 5.6.

$$V \frac{dC_A}{dt} = 0 \quad (5.6)$$

$$F_o (C_{Ao} - C_A) - r_A V = 0 \quad (5.7)$$

Para el caso en el que el reactor opere en estado estacionario, dividiendo la ecuación 5.7 entre F_o permite obtener el modelo en función del tiempo de residencia ($\tau = V/F_o$).

$$(C_{Ao} - C_A) - r_A \tau = 0 \quad (5.8)$$

Finalmente, con las ecuaciones desarrolladas y las mejores condiciones encontradas en los experimentos se obtuvieron los volúmenes requeridos del reactor para corrientes de agua con diferentes concentraciones de entrada.

6. Análisis y discusión de resultados

A continuación se presentan y discuten los resultados de los diferentes procesos evaluados. Se analizan primero los datos obtenidos del proceso con ultrasonido seguido de los electroquímicos y finalmente el proceso electroquímico asistido con ultrasonido.

6.1 Proceso ultrasónico

Para el proceso en el que se utilizó únicamente ultrasonido, la solución problema se mantuvo a un pH aproximado de 3.0 debido a que en trabajos anteriores se ha encontrado mejor remoción con valor de pH (Naddeo y col., 2009), se hizo uso de un medidor de potencia Extech 380803 para medir la potencia neta inyectada por el ultrasonido que fue de 29 W dando una densidad de potencia de 116 W L^{-1} . Para la obtención de la potencia neta que es inyectada en al sistema, se restó la potencia que se disipa en el aire de la potencia bruta del equipo, la potencia que se disipa en el aire es la energía que se pierde en los circuitos eléctricos y las pérdidas de cualquier otra naturaleza. Durante el tiempo de reacción se tomaron muestras de 3 ml cada 10 min y fueron analizadas con ayuda del espectrofotómetro UV-vis para la obtención del comportamiento de la remoción de amoxicilina. En la Figura 13 se observa que para la remoción de la amoxicilina de un medio acuoso, la aplicación de ondas ultrasónicas con una densidad de potencia de 116 W L^{-1} (potencia de 29 W en 250 ml) no produjo cambio significativo en la concentración de la amoxicilina, pero se debe de tener en cuenta que sí existe la modificación de la molécula del fármaco, ésta puede tener una absorbancia a la misma longitud de onda interfiriendo en el análisis realizado ya que con

esta técnica es imposible diferenciar los compuestos que se absorben a una misma longitud de onda.

Por otro lado, Naddeo y col. (2009) reportan que haciendo uso de densidades de potencia ultrasónica de 25 a 100 W L⁻¹ para la eliminación de la amoxicilina de aguas residuales, obtienen una remoción de aproximadamente el 7 y 8 % en términos de TOC removido en concentraciones del 2.5 y 5 mg L⁻¹ respectivamente. Pero se debe de considerar que este parámetro también fue obtenido para el agua residual sin adicionar el fármaco (6 % TOC removido), por lo que se puede restar su efecto obteniendo una remoción del 1 y 2 % de TOC removido. El valor del TOC está relacionado de manera lineal con la concentración del fármaco por lo que se obtiene que solo el 1.1 % de amoxicilina es removida y se puede considerar que incluso esta cantidad puede caer dentro del error del equipo.

Por otro lado, esta pequeña cantidad de remoción que están reportando Naddeo y col. (2009) podría deberse a la presencia de sólidos en el agua residual ya que esta tiene una turbidez de 5 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez) y de acuerdo con lo mencionado por Gogate y Pandit (2004) la presencia de sólidos facilita la formación de burbujas en el medio resultando una mayor formación de radicales $\bullet\text{OH}$ y mejorando así la velocidad de remoción de los contaminantes.

Figura 13. Porcentaje de amoxicilina durante el proceso ultrasónico.

6.2 Proceso electroquímico con ánodo de Fe^0

El proceso electroquímico es uno de los procesos que puede ser utilizado para la remoción de contaminantes de un medio acuoso, y en este caso de estudio se hizo uso de una barra de hierro como ánodo con el fin de estudiar su eficiencia para remover 30 ppm de amoxicilina.

La solución problema se trató utilizando una barra de hierro como electrodo de trabajo de una área geométrica (sin considerar la rugosidad del material) de 9.22 cm^2 , se aplicó un potencial de 2.3 V y no se mantuvo control de valor de pH, pero los valores al inicio y final del proceso fueron de 5.38 y 10.78 respectivamente. En la Figura 14, se observa el comportamiento de remoción que adquirió la amoxicilina bajo estas condiciones, este comportamiento se obtuvo con ayuda del HPLC y el UV-vis.

Cabe recordar que debido al uso de hierro, la remoción de la amoxicilina se podría llevar a cabo mediante reacción Fenton o electrocoagulación, es por esto que se realizó un experimento en el que se mantuvo un pH de 3.0 con el fin de tener en la solución concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} y promover la remoción a través de reacciones Fenton. En la Figura 14, se muestra el comportamiento de remoción de amoxicilina. Notar que sólo se alcanza una remoción de aproximadamente 38 % de la amoxicilina en dos horas de reacción, esto representa el 35 % menos que cuando no se controla el pH.

Figura 14. Porcentaje de amoxicilina durante un proceso electroquímico con ánodo de hierro. Donde ■ proceso sin controlar pH, ● proceso manteniendo pH de 3.

En la figura anterior también se puede observar una remoción de aproximadamente el 62 % de la amoxicilina (sin control del pH) durante una hora del proceso, pero puede llegar a degradarse en un mayor porcentaje si se deja reaccionar más tiempo. En este caso se logró una remoción del 82 % en cuatro horas.

Estudios como los realizados por Ghauch y col. (2009) y Chioma y Chaudhuri (2014) muestran que el uso de hierro es factible para la eliminación de la amoxicilina de un medio acuoso, ya sea en términos de concentración de amoxicilina o de TOC muestran una disminución de la concentración inicial. El porcentaje de remoción entre los estudios varía en función de las condiciones de operación de cada investigación.

Ghauch y col. (2009), usaron micro y nano partículas de Fe para la remoción de la amoxicilina alcanzando una remoción del 100 % en una hora de proceso bajo condiciones anóxicas.

Chioma y Chaudhuri (2014) obtuvieron remociones del 72.96 % de TOC y 78.98 % de DOC (90 min de reacción) sugiriendo la remoción de la amoxicilina bajo las siguientes condiciones de operación: relación molar (H_2O_2)/(DOC) de 2, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ igual a 76 y un pH de 3.

6.3 Proceso electroquímico con ánodo de carbón vítreo

Debido a que con el uso del ánodo de hierro, la remoción de amoxicilina se puede deber a que ésta queda atrapada en los sólidos formados por el ánodo, se decidió hacer uso de una barra de carbón vítreo con el fin de promover la oxidación electroquímica como proceso de eliminación.

El electrodo de carbón vítreo tenía una área superficial de 51 cm^2 , se le aplicó un potencial de 3.2 V y no se mantuvo controlado el pH variando su valor desde 6.69 hasta 3.25 después de dos horas de reacción. En la siguiente figura se puede observar el comportamiento de la remoción de amoxicilina bajo estas condiciones.

En la Figura 15 se observa que el uso de carbón vítreo como ánodo es más eficiente que el Fe^0 ya que en diez minutos de reacción removió el 71.2 % de amoxicilina, alcanzando concentraciones de 1.62 ppm después de transcurrida una hora de reacción lo cual corresponde a un 95 % de remoción del antibiótico presente en el medio.

De igual manera el estudio realizado por Arredondo y col. (2012) muestra que el uso de carbón vítreo reticulado de 100 PPI es factible para la remoción de contaminantes orgánicos ya que logran la remoción del 90 % del paracetamol en cuatro horas.

Figura 15. Porcentaje de amoxicilina durante un proceso electroquímico con ánodo de carbón vítreo.

6.4 Proceso electroquímico con ánodo de Fe^0 asistido con ultrasonido

Finalmente, se estudio el efecto que tiene la aplicación de un proceso electroquímico asistido con ultrasonido en la remoción de amoxicilina. La solución problema utilizada se sometió a un potencial de 1.4 V haciendo uso de una barra de Fe^0 y al mismo tiempo se le aplicó densidad de potencia de 116 W L^{-1} , el comportamiento de la remoción de la amoxicilina se puede observar en la Figura 16.

Figura 16. Porcentaje de amoxicilina con el proceso sonoelectroquímico con ánodo de Fe^0 .

Del gráfico anterior se observa que el proceso electroquímico asistido con ultrasonido presenta una remoción del 55 % del fármaco en una hora, que es un porcentaje de remoción inferior al encontrado cuando se hizo uso únicamente del proceso electroquímico.

De acuerdo a Ghauch y col. (2009), los mecanismos por los que se puede remover la amoxicilina son: i) ruptura del anillo β -lactámico (reducción), ii) absorción de la amoxicilina en los productos de corrosión del hierro y iii) retención de la amoxicilina en los precipitados (coprecipitación con los productos de corrosión del hierro). Esta disminución en el porcentaje de remoción de amoxicilina nos hace pensar que este contaminante se está eliminando mediante el precipitado del coagulante formado y el hecho de suministrarle una potencia ultrasonica está desaglomerando los coagulos iniviendo la captura de amoxicilina disminuyendo la eficiencia de remoción.

Por otro lado, Zhou y col. (2008) realizaron la degradación de 2,4-diclorofenol y uno de sus resultados muestra que con el uso de polvo de hierro cero valente se obtienen una remoción aproximadamente del 80 % en tres horas mientras que al combinarlo con el ultrasonido, el porcentaje de remoción disminuye al 20 %.

6.5 Cinética de remoción de amoxicilina

No se puede concluir que el ultrasonido no remueve amoxicilina del medio acuoso únicamente con el análisis obtenido con UV-vis ya que los productos formados se pueden estar detectando en la misma longitud de onda e interfiriendo en los resultados y debido a los resultados obtenidos con los procesos electroquímicos, el modelo cinético se obtuvo únicamente para estos procesos.

6.5.1 Modelo cinético de remoción de la amoxicilina para el proceso electroquímico con ánodo de Fe^0

Para obtener el comportamiento cinético que presenta la remoción de amoxicilina en el proceso electroquímico con ánodo de hierro, se probaron varios modelos cinéticos dando un mejor ajuste a los datos experimentales una cinética de orden variable como se muestra en la Figura 17. La ecuación que representa una velocidad de reacción de orden variable es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 * C_A}{1 + k_2 C_A} \quad (6.1)$$

Esta ecuación indica que a concentraciones altas del contaminante C_A , la reacción es de orden cero con una constante cinética de $k_1 k_2^{-1}$ debido a que $k_2 C_A \gg 1$. Mientras que para concentraciones bajas, la reacción es de primer orden con k_1 como la constante cinética ya que $k_2 C_A \ll 1$.

Derivando la ec. 6.1 se obtiene la ec. 6.2 y resolviéndola para una concentración inicial de 30 ppm con pasos de tiempo de 10 min durante cuatro horas, se obtiene que $k_1=0.0037 \text{ s}^{-1}$ y $k_2=-0.0372 \text{ L mg}^{-1}$, dando una suma de los cuadrados de los errores entre los resultados del modelo y los datos experimentales de 0.0601.

$$\ln \frac{C_A}{C_{Af}} = k_1 t - k_2 (C_{A0} - C_{Af}) \quad (6.2)$$

Figura 17. Comportamiento cinético de la remoción de amoxicilina usando un ánodo de hierro.

6.5.2 Comportamiento cinético de remoción de la amoxicilina para el proceso electroquímico con ánodo de carbón vítreo

La remoción de amoxicilina en el proceso electroquímico haciendo uso de un ánodo de carbón vítreo también se ajusta a una cinética de orden variable por lo que se representa con la ecuación 6.1 y se resuelve de la misma manera que en la sección anterior. El ajuste a este comportamiento cinético se muestra en la Figura 18 y se obtuvieron valores de 0.0222 s^{-1} y $-0.0463 \text{ L mg}^{-1}$ para las constantes de k_1 y k_2 respectivamente. Este ajuste da una suma de los cuadrados de los errores entre los resultados del modelo y los datos experimentales de 0.7665.

6.6 Análisis complementario

Para ganar un mejor entendimiento de los resultados se realizó un estudio de absorción atómica del hierro total a la solución utilizada en el proceso electroquímico cuando se usó un ánodo de hierro. Este estudio se hizo con el fin de saber la cantidad de hierro que estaba disuelto en el medio y poder confirmar que la remoción de amoxicilina se lleva a cabo

Figura 18. Comportamiento cinético de la remoción de amoxicilina ánodo de carbón vítreo.

mediante un proceso de electrocoagulación. En la Figura 19 se muestra la concentración de hierro presente en la solución según el tiempo de reacción en el sistema.

Los valores de la Figura 19 que se puede considerar como error del equipo debido a las concentraciones tan bajas que se obtienen, la concentración más alta de hierro presente en la solución es de 0.205 mg L^{-1} . De acuerdo al peso molecular de dicho componente ($\text{PM}_{\text{Fe}}=55.845 \text{ g mol}^{-1}$), en la solución hay $7.708 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe total, mientras que los 30 mg L^{-1} de amoxicilina corresponde a $821.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{PM}_{\text{amoxicilina}}= 365.40 \text{ g mol}^{-1}$). Debido a la diferencia de concentraciones (amoxicilina 10,657 % mayor que el hierro) que presentan ambos reactivos, la remoción de amoxicilina mediante el proceso Fenton es insignificante ya que suponiendo que todo el Fe que se encuentra en la solución reaccionara para la eliminación de la amoxicilina, solo se removería el 0.98 % del fármaco.

También es necesario mencionar la aparición y aumento de la concentración de un sólido de color naranja oscuro, que se debe a la disolución del ánodo. Este sólido se analizó utilizando EDS (Espectro de Dispersión de Energía) en un microscopio electrónico de barrido Seizz (SEM), conectado a una sonda de INCA. La Figura 20 muestra el espectro obtenido y una relación 2:3 de los átomos hierro:oxígeno. Esta relación indica la formación de óxido férrico (Fe_2O_3) que es lo mismo que se encuentra con el diagrama tipo Pourbaix de la Figura 21. Esta formación de óxido férrico implica la formación de un coagulante, por lo que se podría decir que la amoxicilina es removida principalmente mediante un proceso de electrocoagulación.

Figura 19. Concentración de Fe^0 en la solución.

Figura 20. Espectro EDS obtenido a partir del sólido formado en la superficie del ánodo durante la electrólisis.

Figura 21. Diagramas tipo Pourbaix de los complejos de hierro para el sistema Fe (III)-Fe (II)-Cl, considerando 1×10^{-3} M y 0,1 M como concentraciones totales de hierro y cloruro, respectivamente.

6.7. Simulación del reactor continuo de tanque agitado de escala piloto

Es bien sabido que en la población existe el consumo de una gran cantidad de fármacos y entre ellos la amoxicilina, los cuales no se pueden remover fácilmente con los tratamientos convencionales con los que cuentan las EDAR y por esto es que se está buscando el conocimiento y futura implementación de los POA. Al mismo tiempo existen fuentes de aguas residuales con altas concentraciones de medicamentos (farmacéuticas y hospitales) a las cuales también se les puede aplicar POA para disminuir la concentración de fármacos con las que llegan a las EDAR y contribuir a su disminución en el medio ambiente.

Debido a que los hospitales son fuentes importantes de la contaminación con fármacos, el reactor se diseñó para la cantidad de aguas residuales procedentes de hospitales y se llevó a cabo con la ecuación 6.1 con las respectivas constantes que se obtuvieron en las secciones 6.5.1 y 6.5.2 para cada material utilizado como ánodo.

De acuerdo a la Dirección General de Planeación y Desarrollo en Salud de la Secretaría de Salud, los hospitales se pueden clasificar de acuerdo a los rangos de capacidad instalada tomando como referencia las camas censables: <30 camas; de 31 a 60; de 61 a 120; de 121 a 180 y >180. Estudios previos muestran que la cantidad promedio de aguas residuales provenientes de hospitales reportada por diversos países es de 0.2 a $2.4 \text{ m}^3/\text{cama}/\text{día}$ (Verlicchi y col., 2010). Por lo tanto, los cálculos se realizaron para flujos entre 6 y $76 \text{ m}^3/\text{día}^{-1}$ con concentraciones de amoxicilina menores a 30 ppm buscando una remoción del 80 % del contaminante.

6.7.1 Reactor con ánodo de Fe^0

De acuerdo a los resultados obtenidos para el proceso electroquímico haciendo uso de un ánodo de hierro, las dimensiones del reactor se calcularon solamente para el caso en el que el pH no es controlado. En la Figura 22 se identifican con un punto negro los tiempos de residencia (τ) necesarios para alcanzar una remoción del 80 % de las concentraciones de entrada utilizando el ánodo de Fe, este valor de remoción es arbitrario debido a que en la actualidad no hay una ley que indique la cantidad de amoxicilina permitida en las aguas residuales.

Figura 22. Concentraciones a la salida del reactor electroquímico con ánodo de hierro. Eje x: C_{A0} (mg L^{-1}) y: C_{Af} (mg L^{-1}) z: τ (min).

Por lo tanto para las concentraciones finales de nuestro interés se calcula el volumen (L) de acuerdo a los flujos de aguas residuales (L min^{-1}) provenientes de los hospitales. Los valores obtenidos son mostrados en la Figura 23.

Figura 23. Volúmenes requeridos del reactor continuo de tanque agitado (L) para proceso electroquímico con ánodo de hierro.

Finalmente, haciendo uso de la relación de escalamiento $V_r A^{-1}$ igual a $0.027115 \text{ L cm}^{-2}$ se obtuvo el tamaño de área requerida de la barra de hierro (Figura 24). Esta relación se utilizó debido a que se pretende que la reacción tenga el mismo comportamiento al momento de escalar el reactor y los tiempos requeridos sean similares.

Figura 24. Área geométrica requerida del ánodo de Fe^0 (cm^2) para los volúmenes calculados.

La mayor área de contacto requerida para lograr el objetivo planteado es de 36226 cm^2 pero se debe de considerar que la forma del electrodo puede variar con el fin de reducir el área superficial, además, se deben de considerar otros factores como el costo del material antes de descartar su implementación.

6.7.2 Reactor con un ánodo de carbón vítreo

En la Figura 25 se identifican con un punto negro los tiempos de residencia (τ) necesarios para alcanzar una remoción del 80 % de las concentraciones de entrada utilizando el ánodo de carbón vítreo. Al igual que para el caso anterior, este valor de remoción es arbitrario. Por lo tanto, para las concentraciones finales de nuestro interés se calcula el volumen (L) de acuerdo a los flujos de aguas residuales de los hospitales (L min^{-1}). Los valores obtenidos son mostrados en la Figura 26.

Figura 25. Concentraciones a la salida del reactor electroquímico con ánodo de CV Eje x: $C_{A0} (\text{mg L}^{-1})$ y: $C_{Af} (\text{mg L}^{-1})$ z: $\tau (\text{min})$.

Figura 26. Volúmenes requeridos del reactor continuo de tanque agitado (L) para proceso electroquímico con ánodo de CV.

Finalmente, haciendo uso de la relación de escalamiento $V_r A^{-1}$ igual a $0.004898 \text{ L cm}^{-2}$ se obtuvo el tamaño de área requerida de la barra de carbón vítreo, estas áreas se pueden observar en la Figura 27. Esta relación se utilizó debido a que se pretende que la reacción tenga el mismo comportamiento al momento de escalar el reactor y los tiempos requeridos sean similares.

Figura 27. Área superficial requerida del ánodo de CV (cm^2) para los volúmenes calculados.

La mayor área de contacto requerida es de 29745.32 cm^2 pero en este caso se debe de considerar que se trata de un material poroso lo que ayuda a que el área geométrica del electrodo sea mucho menor.

Comparando los volúmenes requeridos para ambos procesos electroquímicos (Figura 28) para una concentración inicial de 2.55 mg L^{-1} , se puede observar que el volumen requerido para el ánodo de Fe^0 es del casi 700 % mayor que el requerido para el ánodo de carbón vítreo pero para una aplicación se debe de tener en cuenta que el costo de un ánodo de hierro es mucho menor que el del carbón vítreo.

Figura 28. Volúmenes del reactor requerido para diferentes flujos con una concentración de 2.5 mg L^{-1} de amoxicilina para el ánodo de carbón vítreo y el de hierro de acuerdo al flujo de entrada al reactor para una concentración inicial de 2.55 mg L^{-1} .

7. Conclusiones y trabajo futuro

7.1 Conclusiones

Se encontró que la amoxicilina se puede remover con un proceso electroquímico ya sea mediante oxidación utilizando un ánodo de carbón vítreo o mediante electrocoagulación cuando se usa un ánodo de hierro, más sin embargo la aplicación de ondas ultrasónicas por si solas o en conjunto con el proceso de electroquímico no genera o mejora la remoción del contaminante.

Comparando los cuatro experimentos realizados a dos horas transcurridas, se puede observar que la mejor eficiencia de remoción se obtiene con un proceso electroquímico utilizando un ánodo de carbón vítreo obteniéndose una remoción del 95 % en una hora. Mientras que con el proceso electroquímico pero utilizando un ánodo de hierro se obtuvo una remoción del 62 % en el mismo tiempo. Estos resultados muestran que el uso de estos POA son factibles para la remoción de amoxicilina.

Los resultados muestran que la aplicación del ultrasonido a las condiciones de 24 kHz y una amplitud del 100 %, aparentemente no genera ningún cambio pero se debe de tener en cuenta que los resultados se analizaron con un espectrofotómetro UV-vis y debido a que algún producto generado se puede estar detectado a la misma longitud de onda, los resultados se ven afectados. Por esto, para asegurar los resultados sería necesario analizar el proceso con un espectrómetro de masas.

Por otro lado, al aplicar el ultrasonido a las condiciones de 24 kHz y una amplitud del 100 %, durante el proceso electroquímico, este afecta de manera negativa debido a que la eficiencia de remoción disminuye en un 13 %. Debido a estos resultados se puede decir que el uso del ultrasonido durante el proceso electroquímico no es factible debido a que su efecto de micromezclado impide la formación de coágulos y a su vez la remoción de la amoxicilina.

Finalmente, la concentración de hierro disuelto en el medio es despreciable comparada con la concentración de amoxicilina, y por el óxido férrico encontrado en los sólidos, se sugiere que la remoción de amoxicilina se lleva a cabo principalmente por vía química sino también por un proceso de electrocoagulación.

Respecto a los volúmenes requeridos para la remoción de amoxicilina de los efluentes de los hospitales se tiene que cuando se utiliza un ánodo de hierro, el volumen es 700 % mayor que el requerido para un ánodo de carbón vítreo. Debido a la significativa diferencia de costos de ambos materiales, se debe buscar un equilibrio entre la eficiencia deseada y los costos de los electrodos.

7.2 Trabajo futuro

En este trabajo se demostró que el uso de un proceso electroquímico es viable para la remoción de la amoxicilina y en futuros estudios se podría buscar la optimización del proceso para éste y otros fármacos, de componentes orgánicos en general y mezclas de ellos. Sería importante realizar estos trabajos haciendo uso de carbón vítreo como electrodo de trabajo y ver que tan factible es económicamente hablando pues se podrían obtener buenas eficiencias de remoción de los contaminantes aunque esto no implique que la toxicidad del agua disminuya y que se mejore su calidad, por esto, se podrían añadir estudios de DBO/DQO y COT. Finalmente llevar a cabo estudios de toxicidad e identificación de productos formados ayudarían para tener una idea más clara de si este método es una buena

opción para lograr el objetivo de obtener aguas residuales menos tóxicas y con una mejor calidad.

8. Referencias

- Agarwal, S. K. (2005). *Water pollution*. Ansari Road, Darya Ganj New Delhi: APH Publishing Corporation.
- Arango Ruiz, Á. (2005). La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 2 (1), 49-56.
- Arredondo Valdez, H., García Jiménez, G., Gutiérrez Granados, S., & Ponce de León, C. (2012). Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃. *Chemosphere*, 89 (10), 1195–1201.
- Arroyo C., J., & Flores V., J. (2001). Degradación ultrasónica de contaminantes orgánicos 4 (2), 3-14. *Rev. Per. QuímIng.Quím.*, 4 (2), 3-14.
- B.A., B. A. (2012). *New and Emerging Water Pollutants arising from agriculture*. University of York, Environment Department. United Kingdom: OECD.
- Barceló, L. D., & López de Alda, M. J. (2005). *Fundación Nueva Cultura del Agua*. Retrieved 2013, from Panel Científico-Técnico de seguimiento de la política de aguas: <http://www.unizar.es/fnca/varios/panel/15.pdf>
- Becerril Bravo, J. E. (2009, Agosto 10). *Revista Digital Universitaria*. Retrieved 2013, from Contaminantes emergentes en el agua: <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/art54.pdf>
- Boxall, A. B. (2012). *New and emerging water pollutants arising from agriculture*. University of York, Environment Department. United Kingdom: OECD Publishing.
- Butler, E., Hung, Y.-T., & Al Ahmad, M. S. (2001). Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water* (3), 495-525.
- Chioma Affam, A., & Chaudhuri, M. (2014). Optimization of Fenton treatment of amoxicillin and cloxacillin. *Desalination and Water Treatment* (52), 1878-1884.
- Ciríaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M. J., & Lopes, A. (2009). Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta* (54), 1464–1472.
- Delfín Pazos, A., Pineda Arellano, C. A., & Silva Martínez, S. (2009). Degradación del AEDT y los complejos Cu(II)-AEDT y Cr(III)-AEDT mediante los procesos Fenton y Foto-

Fenton asistido con radiación solar en soluciones acuosas. *Revista internacional de contaminación ambiental* , 25 (4).

Escorcia Gomes, E. J., & Florez Arrieta, E. E. (2013). *Degradación de amoxicilina mediante fotocátalisis solar heterogénea con TiO₂ soportado*. Universidad de Cartagena Facultad de Ingeniería, Cartagena de Indias, Colombia.

Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* (76), 122-159.

García, C. (2010, Marzo 26). *El Universal, Compañía Periodística Nacional*. Retrieved Noviembre 2013, from <http://www.eluniversal.com.mx/notas/668756.html>

Ghauch, A., Tuqan, A., & Hala, A. A. (2009). Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environmental Pollution* , 151 (5), 1626–1635.

Glassmeyer, S. T. (2007). The Cycle of Emerging Contaminants. *Water Resources Impact* , 9 (3), 5-7.

Goel, M., Hongqiang, H., Mujumdar, A. S., & Ray, M. B. (2004). Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study. *Water Research* (38), 4247–4261.

Guohua, C. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* (38), 11–41.

Henriquez, V. D. (2012). *Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, región del Biobío, Chile*. Universidad de Chile, De Ingeniería Civil, Santiago de Chile.

Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* (35), 402- 417.

Kümmerer, K. (2010). *Pharmaceuticals in the environment*. The Annual Review of Environment and Resources, University Medical Center Freiburg, of Environmental Health Sciences, Germany.

Manzano Miguel, E. M. (2009). *Eliminación de fármacos presentes en aguas residuales urbanas mediante procesos tipo Fenton heterogeneos*. Universidad Rey Juan Carlos, , Madrid.

- Naddeo, V., Meriç, S., Kassinos, D., Belgiorno, V., & Guida, M. (2009). Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. *Water Research* (43), 4019–4027.
- Osorio Robles, F., Torres Rojo, J. C., & Sánchez Bas, M. (2011). *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos.
- Quesada, P. I. (2009). *Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmacéuticos*. Tesis, Université de Toulouse, De tecnología, La Habana, Cuba - Toulouse, Francia.
- Quezada, R., & Varela, E. (2009). *Tratamiento de aguas residuales provenientes de la curtiembre por vía electroquímica*. Facultad Regional Villa María, Argentina.
- Restrepo Mejía, A. P., Arango Ruiz, Á., & Garcés Giraldo, L. F. (2006). La Electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *Producción + Limpia*, 1 (2), 58-77.
- Sharma, S. K., & Sanghi, R. (2012). *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*. New York London: Springer.
- Shuangxing, Z., Ying, C., Ying, G., Zulian, C., Mallavarapu, M., & Ravendra, N. (2014). Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton. *Chemical Engineering Journal* (255), 141-148.
- TESTLAB SRL. (n.d.). Retrieved 2010, from Técnica y teoría de implosion: http://testlab.com.ar/sitefiles/imagenes_cte/tecnica_y_teorica/implosion.jpg
- Uğurlu, M., Karaoğlu, M. H., & Kula, İ. (2006). Experimental investigation of chemical oxygen demand, lignin and phenol removal from paper mill effluents using three-phase three-dimensional electrode reactor. *Polish J. of Environ. Stud*, 15 (4), 647-654.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389, 416-428.
- Vincenzo, B., Vincenzo, N., & Luigi, R. (2011). *Water, wastewater and soil treatment by advanced oxidation processes (AOP's)*. Italia: ASTER.
- Xunta de Galicia. (n.d.). Retrieved Septiembre 2014, from <http://augasdegalicia.xunta.es/es/FuncionamientoEDAR.html>
- Zhou, T., Li, Y., Wong, F.-S., & Lu, X. (2008). Enhanced degradation of 2,4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance, *Ultrasonics Sonochemistry* (15), 782-790.

Anexo A

Curva de calibración de amoxicilina

La curva de calibración se realizó con una solución que a demás de contener amoxicilina cuenta con KCl debido a que es el electrolito soporte que es utilizado y como blanco se utiliza una solución que contiene únicamente el soporte electrolítico.

Barrido de la curva de calibración

Figura 29. Datos obtenidos del espectrofotómetro UV-vis para la curva de calibración.

Tabla 5. Esándar de amoxicilina para curva de calibración

Standard ID	Especificado	Calculado	Diferencia	Ordenada
STD1	4	4.2810	-0.2810	0.2437
STD2	10	10.5581	-0.5581	0.3847
STD3	30	29.1280	0.8720	0.8015
STD4	50	49.1426	0.8574	1.2509
STD5	70	70.8904	-0.8904	1.7391

Figura 30. Curva de calibración de amoxicilina

Ec. de la línea recta obtenida $y = a_1x + a_0$

Donde: $a_0 = 0.147632$ y $a_1 = 0.022450$.

El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.999559.