

REMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DE FÁRMACOS EMPLEANDO UN  
REACTOR CONTINUO CON ELECTRODOS MODIFICADOS CON  
ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN.

# Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología  
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

I.Q. Jorge Adrián Castro Fernández





**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección**

**Dra. Erika Bustos Bustos.**

## **Agradecimientos.**

Quiero expresar mi gran agradecimiento a Dios, por su bendición en el ingreso a la maestría, por la salud, fortaleza, valentía y entendimiento para poder cumplir mis objetivos y metas planeadas en el día a día. “El señor Dios es grande y su misericordia es infinita”.

A mis padres (†) Silvia y Adrián, a mi hermanita Belén y mi sobrinito Santiago, a mi abuelita (†) Guadalupe, por su apoyo incondicional, por su amor y cariño, por sus consejos, por guiarme y ser el faro de Alejandría en mi vida, por ser mi motivo para seguir adelante, mi esfuerzo, logros y satisfacciones son de ustedes y para ustedes.

A mi asesora de Tesis la Dra. Erika Bustos Bustos por su profesionalidad, amabilidad, por la confianza, la paciencia, por el conocimiento transmitido, la gran ayuda y apoyo, por su tiempo y dedicación brindado durante la realización del proyecto de investigación para mi crecimiento profesional y personal. Muchas muchas gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de maestría otorgada.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

A la Dra. Julieta Torres González, al Dr. René Antaño López y al M.C. Carlos Montoya Suárez por el financiamiento de esta investigación con el proyecto interno institucional de CIDETEQ con número 20FID050 y nombre: Tratamiento de aguas residuales de altas cargas orgánicas y contaminantes emergentes.

A mi comité tutorial integrado por la Dra. Mónica Cerro López, el Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe y el Maestro Jesús Cárdenas Mijangos, por sus aportaciones, correcciones y comentarios para mejorar en el desarrollo del proyecto de investigación y crecimiento profesional y personal.

A los miembros del jurado, conformado por el Dr. Luis Arturo Godínez Mora Tovar, el Dr. René Antaño López, la Dra. Mónica Cerro López y el Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe, por sus comentarios, sugerencias y correcciones para mejorar la presente Tesis.

Gracias a mis amigos que conocí en esta etapa: Mayi Figueroa, Nuri Aranzazú, Mónica Orozco, Mariana Nicolás, Yun Zepeda, Karen Ortíz, Jessy Elías y Jesús Treviño, quienes me brindaron su gran amistad e hicieron una estancia tan agradable en CIDETEQ.

También gracias a la Dra. Toñita Sandoval, Yanuen Jiménez, Teresita Cordova. Lic. Abigail de Jesús, que siempre fueron muy amables en su trato.

Gracias al Maestro Jesús Cárdenas, al Maestro Alejandro Tamayo, a don Ángel López y al Ingeniero Francisco Noguerón, que amablemente fueron serviciales y de gran ayuda para las cuestiones técnicas de la investigación.

Y también gracias a mí, por continuar en este proceso, por no haber decaído cuando pensé que no podría seguir, por seguir aprendiendo en la escuela de la vida.

## INDICE.

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Contaminantes Emergentes (CE) y Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP).....	6
2.2. Fármacos.....	7
2.3. Agua contaminada por fármacos.....	8
2.3.1. Amoxicilina.....	11
2.3.2. Diclofenaco.....	12
2.3.3. Hidrocortisona.....	12
2.3.4. Ibuprofeno.....	13
2.3.5. Naproxeno.....	14
2.3.6. Paracetamol.....	15
2.3.7. Ranitidina.....	16
2.4. NOM-001-SEMARNAT-2021.....	26
2.5. Tratamiento de agua contaminada por fármacos.....	28
2.5.1. Oxidación electroquímica de AMX.....	31
2.5.2. Oxidación electroquímica de AMX empleando electrodos modificados con óxidos de metales de transición.....	35
2.6. Reactores electroquímicos para el tratamiento de agua contaminada con fármacos.....	38
2.6.1. Simulación CFD mediante COMSOL® multiphysics 5.0. de reactores electroquímicos.....	41
2.6.2. Modelado de reactores electroquímicos.....	43
2.6.3. Caracterización hidrodinámica del reactor electroquímico.....	44
2.6.4. Caracterización del transporte de masa en reactores electroquímicos.....	50
2.6.5. Distribución de corriente y potencial en reactores electroquímicos.....	54
3. ANTECEDENTES.....	58
3.1. POA y PEOA para la degradación de fármacos presentes en aguas residuales.....	58
3.2. Electrodos modificados para la degradación de fármacos como la AMX presente en aguas residuales.....	62
3.3. Reactores electroquímicos utilizados en el tratamiento de agua contaminada por fármacos.....	68
4. JUSTIFICACIÓN.....	73
5. HIPÓTESIS.....	78
6. OBJETIVOS.....	79
6.1. Objetivo General.....	79
6.2. Objetivos Específicos.....	79
7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	80
7.1. Nivel laboratorio.....	81
7.1.1. Construcción o síntesis y modificación de electrodos $\text{MO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ .....	81
7.1.2. Determinación del área electroactiva y rugosidad de los electrodos $\text{MO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ .....	84
7.1.3. Degradación electroquímica de fármacos en solución acuosa empleando los electrodos $\text{MO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ .....	86

7.1.4. Degradación electroquímica de AMX en solución acuosa empleando los electrodos MO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti .....	87
7.2. Nivel piloto. ....	88
7.2.1. Simulación en COMSOL <sup>®</sup> multiphysics de los reactores electroquímicos.....	88
7.2.2. Simulación de la caracterización hidrodinámica de los reactores electroquímicos.....	89
7.2.3. Simulación de la caracterización del transporte de masa de los reactores electroquímicos. ....	89
7.2.4. Simulación de la distribución de corriente y potencial de los reactores electroquímicos. ....	90
7.2.5. Construcción del reactor electroquímico nivel planta piloto.....	90
7.2.6. Caracterización hidrodinámica del reactor electroquímico.....	92
7.2.7. Caracterización del transporte de masa del reactor electroquímico. ....	93
7.2.8. Degradación de AMX en el reactor electroquímico.....	93
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>95</b>
8.1. Resultados a nivel laboratorio.....	95
8.1.1. Determinación del área electroactiva y rugosidad de los electrodos MO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti.....	95
8.1.2. Degradación electroquímica de fármacos en solución acuosa empleando los electrodos MO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti. ....	96
8.2. Resultados a nivel piloto.....	101
8.2.1. Simulación de la caracterización hidrodinámica en COMSOL <sup>®</sup> multiphysics de los reactores electroquímicos. ....	101
8.2.2. Simulación de la caracterización del transporte de masa de los reactores electroquímicos. ....	110
8.2.3. Simulación de la distribución de corriente y potencial primarios de los reactores electroquímicos. ....	114
8.2.4. Distribución de corriente de los reactores electroquímicos.....	117
8.2.5. Construcción del reactor electroquímico a nivel planta piloto. ....	120
8.2.6. Caracterización hidrodinámica del reactor electroquímico. ....	122
8.2.7. Caracterización del transporte de masa del reactor electroquímico. ....	123
8.2.8. Degradación de AMX en el reactor electroquímico empleando IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti (50:50). ....	125
<b>9. CONCLUSIONES.....</b>	<b>133</b>
<b>10. ANEXOS.....</b>	<b>135</b>
ANEXO I. Determinación del área electroactiva por el método de la capacitancia. ....	135
ANEXO II. Determinación de la degradación de AMX. ....	136
ANEXO III. Producción Científica. ....	141
<b>11. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>142</b>

## INDICE DE FIGURAS.

<b>Figura 1.</b> Origen y rutas de los productos farmacéuticos, su entrada al ambiente (en el agua y el suelo). .....	7
<b>Figura 2.</b> Clasificación de los fármacos encontrados en diferentes cuerpos de agua.....	18
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de reacción propuesto después de la irradiación ultrasónica y ozonización para la degradación de AMX a un pH = 10, frecuencia ultrasónica = 575 KHz, potencia ultrasónica = 75 W y concentración acuosa de ozono = 0.15 mg L <sup>-1</sup> .....	24
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de reacción para la degradación de AMX por ozonización.....	25
<b>Figura 5.</b> Clasificación de los procesos convencionales en un ejemplo de tren de tratamiento .....	30
<b>Figura 6.</b> Representación de la técnica de pintado para la modificación de electrodos ...	36
<b>Figura 7.</b> Representación de la electroforesis desarrollada en una celda electroquímica constituida por un ánodo (+) y un cátodo (-) sumergidos en una suspensión, donde se observa la migración hacia el ánodo (+).....	37
<b>Figura 8.</b> Representación de la metodología general de modificación de los electrodos: (1) Electrodo (varilla) de Ti, (2) Electrodo de Ti con sandblasting, (3) Electrodo de Ti con enjuague de ácido oxálico al 40% y agua desionizada y (4) Electrodo IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti al finalizar la modificación electroforética o por pintado después del proceso térmico correspondiente.....	38
<b>Figura 9.</b> Ejemplos de reactores de algunos procesos electroquímicos importantes para el tratamiento de diferentes aguas residuales .....	40
<b>Figura 10.</b> Modos de operación de los reactores electroquímicos para el tratamiento de agua: por lotes (10 A), con agitación continua (10 B), tubular (10 C) y de agitación en cascada (10 D) .....	41
<b>Figura 11.</b> Representación del estudio DTR (método estímulo respuesta del trazador) ..	44
<b>Figura 12.</b> Métodos estímulo-respuesta utilizados para el estudio de trazado en reactores: (12A) la señal de entrada o inyección es arbitraria (al azar); (12B) la señal de entrada es de forma cíclica; (12C) la señal de entrada es continua durante todo el estudio (forma de escalón) o (12D) la señal de entrada se realiza en un lapso corto respecto al tiempo de retención hidráulico (impulso).....	47
<b>Figura 13.</b> Curva de concentración representativa que se asocia a una propiedad medible, como puede ser la conductividad eléctrica. ....	48
<b>Figura 14.</b> Curva de Distribución de Tiempo de Residencia (DTR).....	49
<b>Figura 15.</b> Señal característica a la salida del reactor, denominada curva de concentración .....	50
<b>Figura 16.</b> Representación de los mecanismos de transporte de masa que se efectúan en los electrodos .....	51
<b>Figura 17.</b> Representación de la curva de polarización del sistema redox en estudio.....	54
<b>Figura 18.</b> Representación del reactor con flujo cruzado (18 A) y paralelo (18 B) reportados para la eliminación de HAP (Tran <i>et. al.</i> , 2009 A, B) considerados para la simulación del diseño y configuración de los reactores electroquímicos electrodos circulares y flujo cruzado (18 C) y electrodos cilíndricos y flujo paralelo (18 D).....	76
<b>Figura 19.</b> Diagrama de la metodología general de la investigación. ....	80

<b>Figura 20.</b> Esquema que ejemplifica el pre-tratamiento que se le proporciona a los electrodos de titanio para el incremento de sitios y área electroactiva antes de la modificación.....	82
<b>Figura 21.</b> Modificación de los electrodos de titanio con sandblasting a partir de las soluciones precursoras que contienen los iones de los óxidos de metales de transición (21 A), utilizando un potencióstato a nivel laboratorio (21 B), una fuente de poder a nivel piloto (21 C), mediante la técnica de electroforesis (21 D) y la técnica de pintado (21 E) .....	83
<b>Figura 22.</b> Rampas de calentamiento a las que son sometidos los electrodos modificados, a 250 °C por 10 minutos, incrementando la temperatura a 450 °C durante 60 minutos en una mufla/horno marca WiseTherm.....	84
<b>Figura 23.</b> Comparación de la eficiencia de degradación para amoxicilina, diclofenaco, hidrocortisona, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol y ranitidina en medio ácido con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M para los electrodos de IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti y RuO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti al término de los 60 minutos de electrólisis.....	97
<b>Figura 24.</b> Comparación de la eficiencia de degradación para amoxicilina, diclofenaco, hidrocortisona, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol y ranitidina en medio neutro con Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M para los electrodos de IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti y RuO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti al termino de los 60 minutos de electrólisis.....	99
<b>Figura 25.</b> Eficiencia de degradación UV-Vis de AMX a los 120 min de electrólisis utilizando electrodos de Ti con tratamiento sandblasting y sus combinaciones con Ir, Ru y Ta.....	100
<b>Figura 26.</b> Esquema representativo de las medidas correspondientes de las configuraciones de los reactores electroquímicos en estudio: (26 A) reactor con electrodos circulares transversales al flujo hidráulico (flujo cruzado), y (26 B) reactor con electrodos cilíndricos paralelos al flujo hidráulico (flujo paralelo).....	102
<b>Figura 27.</b> Curvas DTR para las dos configuraciones de reactor analizadas a diferentes flujos volumétricos: (1) reactor de flujo cruzado y (2) reactor de flujo paralelo, con velocidades de flujo (27 A) 8 L h <sup>-1</sup> , (27 B) 6 L h <sup>-1</sup> y (27 C) 4 L h <sup>-1</sup> respectivamente, para ambas configuraciones.....	106
<b>Figura 28.</b> Inestabilidad de las velocidades de flujo consideradas para experimentación: 0.067 L min <sup>-1</sup> (28 A), 0.1 L min <sup>-1</sup> (28 B) y 0.133 L min <sup>-1</sup> (28 C).....	108
<b>Figura 29.</b> Curvas DTR simuladas en COMSOL <sup>®</sup> multiphysics para la configuración del reactor electroquímico de flujo paralelo con electrodos cilíndricos con las nuevas velocidades de flujo (29 A) 1.6 L min <sup>-1</sup> , (29 B) 2.4 L min <sup>-1</sup> y (29 C) 3.2 L min <sup>-1</sup> respectivamente.....	109
<b>Figura 30.</b> Vista vertical (30 A) y transversal (30 B) de la distribución de potencial a través de los electrodos circulares en el interior del reactor electroquímico.....	114
<b>Figura 31.</b> Vista vertical (31 A) y transversal (31 B) de la distribución de potencial a través de los electrodos cilíndricos en el interior del reactor electroquímico.....	115
<b>Figura 32.</b> Vista lateral (32 A), frontal (32 B) y transversal (32 C) de las líneas de flujo en el interior del reactor electroquímico con electrodos circulares de flujo cruzado.....	116
<b>Figura 33.</b> Vista lateral (33 A), frontal (33 B) y transversal (33 C) de las líneas de flujo en el interior del reactor electroquímico con electrodos cilíndricos de flujo paralelo.....	117
<b>Figura 34.</b> Gráficos de contorno de potencial de electrolito, líneas de corriente 3D y distribución de corriente primaria axial 1D para el reactor electroquímico de electrodos circulares (flujo cruzado, 34 A), y de electrodos cilíndricos (flujo paralelo, 34 B), donde J = densidad de corriente, Jave = densidad de corriente promedio (Castro <i>et.al.</i> , 2022)...	118



<b>Figura 35.</b> Representación de la configuración del reactor electroquímico (35 A), y el reactor construido (35 B) constituido por dos electrodos de titanio ánodo y cátodo, utilizado para la degradación de AMX en solución acuosa. ....	120
<b>Figura 36.</b> Imágenes del Ti desnudo (36 A), IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   Ti (50:50) modificado por pintado (36 B) y electroforéticamente (36 C).....	121
<b>Figura 37.</b> Comparación de la adimensionalización de las curvas DTR experimentales para los flujos de 1.6, 2.4 y 3.2 L min <sup>-1</sup> respectivamente.....	122
<b>Figura 38.</b> Comparación de la intensidad de corriente en función del potencial eléctrico aplicado para los flujos experimentales de 1.6, 2.4 y 3.2 L min <sup>-1</sup> , respectivamente. ....	124
<b>Figura 39.</b> Comparación de la variación del potencial al aplicar 1.17 A cm <sup>-2</sup> para los tres electrodos en estudio en presencia de la AMX 10 mg L <sup>-1</sup> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M con agitación constante. ....	126
<b>Figura 40.</b> Comparación de la variación del pH (40 A) y conductividad eléctrica (40 B) para cada tiempo de muestreo de los tres electrodos en estudio en presencia de la AMX 10 mg L <sup>-1</sup> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M con agitación constante.....	128
<b>Figura 41.</b> Comparación de la DQO para cada tiempo de muestreo (41 A) y su eficiencia de degradación (41 B) de la solución en recirculación en el reactor electroquímico de flujo paralelo en presencia de la AMX 10 mg L <sup>-1</sup> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M con agitación contante empleando los tres electrodos en estudio. ....	129
<b>Figura 42.</b> Comparación del COT para cada tiempo de muestreo (42 A) y su eficiencia de degradación (42 B) de la solución en recirculación en el reactor electroquímico de flujo paralelo en presencia de la AMX 10 mg L <sup>-1</sup> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M con agitación contante empleando los tres electrodos en estudio. ....	131
<b>Figura 43.</b> Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido en ± 10 mV respecto al potencial de equilibrio del Ir:Ta (50:50) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M y 24 °C...135	135
<b>Figura 44.</b> Elementos que conforman un espectrofotómetro UV-Vis.....	137
<b>Figura 45.</b> Barrido espectral para detectar el máximo de absorción de la molécula de AMX en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M observada a los 230 nm. ....	138
<b>Figura 46.</b> Curva de calibración de AMX en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M por espectrofotometría UV-Vis siguiendo la señal de 230 nm como longitud de onda de mayor absorción. ....	138

## INDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 1.</b> Fuentes generadoras de contaminación de agua por fármacos.....	9
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la AMX.....	11
<b>Tabla 3.</b> Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del DIC.....	12
<b>Tabla 4.</b> Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la HCT.....	13
<b>Tabla 5.</b> Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del IBP.....	14
<b>Tabla 6.</b> Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del NPX.....	15
<b>Tabla 7.</b> Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del PCT.....	16
<b>Tabla 8.</b> Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la RNT.....	17
<b>Tabla 9.</b> Presencia de fármacos encontrados en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos....	19
<b>Tabla 10.</b> Antibióticos detectados en diferentes cuerpos de agua.....	22
<b>Tabla 11.</b> Comparación de los cambios y actualizaciones de los parámetros de las NOM-001-1996 y NOM-001-2021.....	27
<b>Tabla 12.</b> Clasificación de los procesos convencionales de tratamiento de las aguas residuales.....	29
<b>Tabla 13.</b> Comparación de los potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes.....	32
<b>Tabla 14.</b> Clasificación general de los POA.....	33
<b>Tabla 15.</b> Ventajas y desventajas de los POA y PEOA.....	34
<b>Tabla 16.</b> Uso de los POA y OE para la degradación de fármacos presentes en aguas residuales.....	60
<b>Tabla 17.</b> POA para la remoción de fármacos presentes en aguas residuales (Rodríguez, 2013).....	61
<b>Tabla 18.</b> Diferentes tipos de electrodos modificados para la degradación de AMX.....	62
<b>Tabla 19.</b> Degradación de fármacos empleando electrodos de IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , IrO <sub>2</sub> y RuO <sub>2</sub> para diferentes tipos de reactores.....	65
<b>Tabla 20.</b> Reactores electroquímicos que se han empleado para la degradación de fármacos y otros compuestos.....	69
<b>Tabla 21.</b> Áreas electroactivas (A <sub>e</sub> ) y geométricas (A <sub>g</sub> ) de los diferentes electrodos modificados.....	95
<b>Tabla 22.</b> Características generales del modelo numérico en la simulación CFD previo a la simulación hidrodinámica.....	103
<b>Tabla 23.</b> Condiciones contempladas para el estudio de simulación.....	103
<b>Tabla 24.</b> Valores constantes en el estudio de simulación.....	103
<b>Tabla 25.</b> Resultados de la simulación hidrodinámica para las dos configuraciones del reactor electroquímico.....	105

<b>Tabla 26.</b> Valores constantes para la determinación de la densidad de corriente $j$ y el coeficiente de transferencia de masa $K_m$ .....	110
<b>Tabla 27.</b> Fórmulas de los números adimensionales involucradas en la determinación de corriente límite.....	111
<b>Tabla 28.</b> Resultados de la simulación del transporte de masa para los flujos de 4, 6 y 8 L h <sup>-1</sup> respectivamente. ....	112
<b>Tabla 29.</b> Resultados de la simulación del transporte de masa para las velocidades de flujo de 1.6, 2.4 y 3.2 L min <sup>-1</sup> respectivamente para el reactor electroquímico de electrodos cilindricos y flujo paralelo involucrando la corriente límite obtenida de forma experimental. ....	113
<b>Tabla 30.</b> Variación de la corriente límite al aumentar la velocidad de flujo en el reactor electroquímico de flujo paralelo. ....	124
<b>Tabla 31.</b> Toxicidad aguda de las soluciones antes (estándar) y después de la electrólisis de 120 min y eficiencia de degradación en función de la toxicidad en presencia de cada electrodo en estudio.....	132

## **ABREVIATURAS.**

**A<sub>e</sub>** = Área electroactiva.

**A<sub>g</sub>** = Área geométrica.

**AMX** = Amoxicilina.

**C<sub>dl</sub>** = Capacitancia de la doble capa.

**CE** = Contaminantes emergentes.

**COP** = Contaminantes orgánicos persistentes.

**COT** = Carbono orgánico total.

**DQO** = Demanda química de oxígeno.

**DSA<sup>®</sup>** = Dimensionally Stable Anodes (Ánodos dimensionalmente estables).

**DTR** = Distribución de tiempos de residencia.

**i<sub>a</sub>** = Corriente anódica.

**i<sub>c</sub>** = Corriente catódica.

**OE** = Oxidación electroquímica.

**PEOA** = Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada.

**POA** = Procesos de oxidación avanzada.

**PTAR** = Planta de tratamiento de aguas residuales.

**UT** = Unidad de toxicidad.

## **RESUMEN.**

Los procesos convencionales de tratamiento del agua residual (físicos, químicos y biológicos) no han conseguido la eliminación total de los compuestos farmacéuticos, (como la amoxicilina denotada como AMX), los cuales permanecen aún después del tratamiento aplicado. Debido a lo anterior, y como parte del desarrollo de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA), se realiza la presente investigación, en la cual, el objetivo principal radica en la degradación electroquímica de AMX en medio acuoso, utilizando electrodos de titanio modificados con óxidos de metales de transición como:  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ , mediante las técnicas de electroforesis y pintado empleando un reactor electroquímico de flujo paralelo. Estos óxidos metálicos que se depositan sobre la superficie del electrodo en cierta proporción electrocatalítica poseen una elevada capacidad para generar radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ) y remover compuestos orgánicos como los fármacos, además de proveer mejores propiedades electrocatalíticas, mayor resistencia mecánica, protección contra la corrosión y aumento en el tiempo de vida útil del electrodo. Los experimentos se llevaron a cabo inicialmente en una celda electroquímica a nivel laboratorio efectuando la electro-oxidación de AMX en medio acuoso con diferentes electrodos modificados de  $\text{MO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ , donde  $\text{M} = \text{Ir}$  y  $\text{Ru}$ ; al obtener las mejores condiciones de operación y el mejor ánodo ( $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ ). Posteriormente se precedió a escalar el sistema a nivel piloto, para lo cual se caracterizó la hidrodinámica y el transporte de masa del reactor electroquímico de flujo cruzado y flujo paralelo mediante simulación CFD con el software COMSOL<sup>®</sup> multiphysics, para posteriormente desarrollar la electro-oxidación de AMX empleando como ánodo el electrodo de  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$  modificado por electroforesis y pintado, como cátodo una malla de Ti, en medio acuoso ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M). Los resultados obtenidos mostraron una eficiencia de degradación de AMX de 92.31 % en función de la DQO ( $\eta_{\text{DQO}}$  %) empleando el reactor electroquímico de flujo paralelo con un ánodo de  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$  (50:50) modificado por electroforesis, con una demanda química de oxígeno (DQO) de  $3 \text{ mg L}^{-1}$ , con una toxicidad aguda inicial de 2266 UT y un valor de toxicidad de 424.4 UT al término de los 120 minutos de electrólisis.

**Palabras clave:** degradación electroquímica, amoxicilina, reactor electroquímico, técnicas de modificación: electroforesis y pintado.

**ABSTRACT.**

Conventional wastewater treatment processes (physical, chemical and biological) have not achieved the total elimination of pharmaceutical compounds, (such as amoxicillin denoted as AMX), which remain even after the applied treatment. Due to the above and as part of the development of electrochemical advanced oxidation processes (EAOP), the present investigation is carried out, in which the main objective lies in the electrochemical degradation of AMX in aqueous medium, using titanium electrodes modified with oxides of transition metals such as: IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti, by means of electrophoresis and painting techniques using a parallel flow electrochemical reactor. These metal oxides that are deposited on the electrode surface in a certain electrocatalytic proportion have a high capacity to generate hydroxyl radicals (<sup>•</sup>OH) and remove organic compounds such as drugs, in addition to providing better electrocatalytic properties, greater mechanical resistance, protection against corrosion. and increase in the useful life of the electrode. The experiments were initially carried out in an electrochemical cell at the laboratory level, carrying out the electro-oxidation of AMX in aqueous medium with different modified MO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti electrodes, where M = Ir and Ru; by obtaining the best operating conditions and the best anode (IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti). Subsequently, the system was scaled up to a pilot level, for which the hydrodynamics and mass transport of the flow-by and parallel-flow electrochemical reactor were characterized by CFD simulation with the COMSOL® multiphysics software, to later develop the electro-oxidation of AMX using IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti electrode modified by electrophoresis and painted as anode, and a Ti mesh as cathode, in acidic aqueous medium (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M), The results obtained showed an AMX degradation efficiency of 92.31% as a function of COD ( $\eta_{\text{COD}} \%$ ) using the parallel flow electrochemical reactor with an IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti (50:50) anode modified by electrophoresis, with a chemical oxygen demand (COD) of 3 mg L<sup>-1</sup>, with an initial acute toxicity of 2266 UT and an acute toxicity value of 424.4 UT at term of the 120 minutes of electrolysis.

**Keywords:** electrochemical degradation, amoxicillin, electrochemical reactor, modification techniques: electrophoresis and painting.

## **1. INTRODUCCIÓN.**

Hoy en día se enfrenta uno de los mayores problemas que es la necesidad de proveer agua para una creciente población a nivel mundial y nacional, que satisfaga las demandas de agua potable, agua de riego para cultivos y agua para la industria. Entre tanto, la demanda de agua va en aumento en relación con el agua disponible y existe una sobreexplotación de las fuentes de abastecimiento, además de la contaminación, mal uso y desperdicio por la utilización de sistemas de distribución inadecuados y métodos de tratamiento del agua residual ineficientes (Arango-Ruíz, 2014).

Desde hace unos años, se habla de contaminantes emergentes presentes en el agua, entre estos contaminantes se incluyen compuestos de distinto origen y naturaleza química, como productos de higiene personal, productos de uso industrial y fármacos como la amoxicilina (AMX); de todos estos contaminantes emergentes, los que suscitan mayor preocupación son los fármacos, por lo que su estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias (Barceló y López, 2007).

El uso generalizado de los productos farmacéuticos ha dado lugar a una descarga continua de estos productos y sus metabolitos en las aguas residuales. Además, los productos farmacéuticos también llegan a las fuentes de agua a través de los efluentes de las instalaciones de síntesis y producción, las cuales están poco controladas, principalmente las relacionadas con los fármacos genéricos (Quesada *et. al.*, 2009).

La amoxicilina es uno de los fármacos contaminantes perteneciente al grupo de antibióticos más frecuentemente encontrado en mayor concentración en efluentes hospitalarios, efluentes de plantas de tratamiento, ríos, aguas subterráneas y otros cuerpos receptores. La contaminación de agua específicamente por fármacos como la AMX, además de lo ya mencionado antes, proviene fundamentalmente y debido a la remoción insuficiente de estos productos en las plantas de tratamiento que utilizan los procesos convencionales que involucran fenómenos físicos, químicos y biológicos; estos procesos convencionales de tratamiento son ineficientes para la eliminación de muchos compuestos farmacéuticos. Por tal motivo, para cumplir con los requerimientos actuales de vertido de aguas residuales a los diferentes cuerpos receptores, es indispensable el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento que permitan una remoción

más eficiente de los productos farmacéuticos y la disminución del impacto que los mismos suponen como riesgo a la salud y para el medio ambiente (Chiva *et. al.*, 2017).

Ante la problemática existente se proponen nuevos métodos de tratamiento del agua contaminada por fármacos, específicamente amoxicilina, para efectuar el proceso de degradación en medio acuoso. Estos métodos alternativos están basados en procesos electroquímicos, que poseen resultados exitosos en la eliminación de contaminantes orgánicos como los fármacos, por medio de la optimización de factores que determinan la eficiencia de degradación, además ofrecen ventajas competitivas frente a las tecnologías tradicionales o convencionales.

En este sentido se resalta a los PEOA y la utilización de electrodos modificados con óxidos de metales de transición  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ , acoplados en un reactor electroquímico de flujo paralelo, de tal manera que las aguas residuales contaminadas con fármacos se pueden tratar con éxito, para obtener eficiencias de degradación adecuadas que no se obtienen por métodos convencionales (Besra y Liu, 2007).

La eficiencia de degradación de AMX esperada, involucra la optimización de un conjunto de parámetros tales como: la técnica de modificación empleada para el electrodo, la proporción de electrocatalizador, el diseño y configuración del reactor electroquímico, concentración del fármaco en medio acuoso, la densidad de corriente aplicada, el tiempo de electrólisis, el tipo de electrolito empleado y la velocidad de flujo en el interior del reactor; destacando así los parámetros más significativos.

Ahora bien, en función del proceso de modificación de los electrodos a nivel laboratorio y escala piloto, existen diferentes técnicas de modificación como: electroforesis, pintado, inmersión y goteo, por mencionar algunas; cada una de las cuales posee beneficios particulares que las caracterizan. La selección de la técnica de modificación más adecuada para los electrodos se encuentra en función de las posibilidades técnicas y los recursos disponibles (Herrada *et. al.*, 2016).

El pintado y la electroforesis fueron las técnicas de modificación utilizadas en los electrodos que se emplearon en esta investigación a nivel laboratorio y piloto, éstos están constituidos de



titanio, recubiertos con los óxidos de metales de transición, que le otorgan al electrodo propiedades electrocatalíticas que aumentan su vida útil.

Los óxidos de metales de transición han sido estudiados como materiales eficientes para el recubrimiento de los electrodos, aunque existe una gran variedad de otros compuestos que también son empleados en el recubrimiento (Herrada *et. al.*, 2018). Estos electrodos modificados pueden ser empleados en reactores electroquímicos, con su correspondiente estudio hidrodinámico y del transporte de masa, como elementos necesarios de aplicación en la degradación de compuestos químicos, como los fármacos, y en este caso en específico la AMX en el interior del reactor.

Es así como, en esta tesis se mostrarán los resultados obtenidos empleando electrodos modificados con óxidos de metales de transición, específicamente el IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti (50:50) como ánodo, modificado por electroforesis en un reactor electroquímico de flujo paralelo que en conjunto hacen posible la degradación de AMX (contaminante modelo) en medio acuoso ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M) con una eficiencia de degradación en función de la DQO ( $\eta_{DQO}$  %) de 92.31 %, con una demanda química de oxígeno de 3 mg L<sup>-1</sup> y una toxicidad aguda de 424.4 UT al finalizar la electrólisis.

## **2. MARCO TEÓRICO.**

### **2.1. Contaminantes Emergentes (CE) y Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP).**

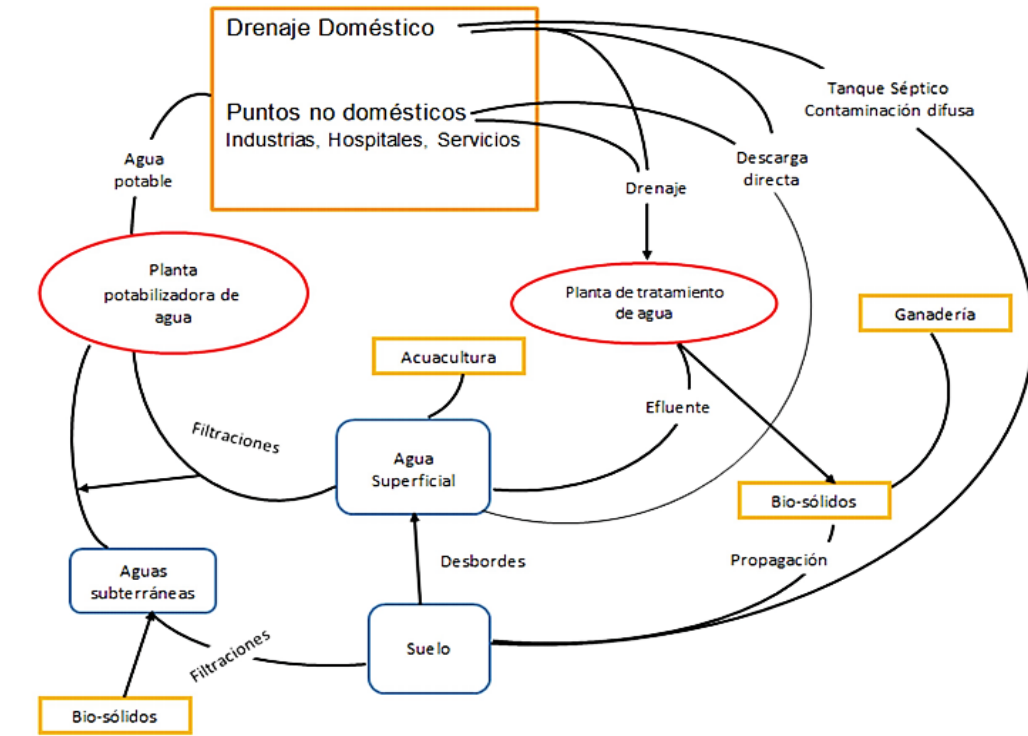
Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos de distinto origen y naturaleza química que actualmente no son regulados ni monitoreados en el medio ambiente; sus efectos y posibles daños son objeto de estudio reciente por diferentes investigaciones para conocer el impacto que provocan tanto en los ecosistemas como en el organismo de seres humanos y animales. Dentro de los CE se encuentran los fármacos: antibióticos, hormonas; agroquímicos: fertilizantes, pesticidas y plaguicidas; agentes tensoactivos, plastificantes, aditivos industriales, productos de higiene doméstica y cuidado personal. Estos contaminantes se caracterizan por estar presentes en una concentración traza (nanogramos y microgramos). Los CE y en particular los fármacos, son descargados en aguas superficiales, debido a que diferentes investigaciones han reportado su presencia en ríos, lagos, mares, en aguas subterráneas e incluso en agua potable, por la ineficiencia del tratamiento convencional proporcionado al agua (García-Gómez, 2011).

La mayoría de los CE están conformados por contaminantes orgánicos persistentes, esta clasificación de los contaminantes se caracteriza por su resistencia a la degradación, es decir, poseen una nula biodegradabilidad permaneciendo en el agua aún después del tratamiento otorgado, son bioacumulables y tóxicos para la salud humana y el ambiente, además de su movilidad ambiental debido a su traslado por el ambiente y sus transformaciones. De acuerdo con estas características, a este grupo de COP, también pertenecen los compuestos farmacéuticos, antibióticos como la AMX, debido a que son compuesto orgánicos que se resisten a la degradación del tratamiento convencional permaneciendo aún en el agua (Bu *et. al.*, 2016).

## 2.2. Fármacos.

Los fármacos son sustancias químicas de procedencia natural o sintética que se caracterizan por tener ingredientes activos con efectos farmacológicos que aportan beneficios significativos en la fisiología de quien los consume. Actúan modificando la actividad celular en el organismo y por lo tanto produce un efecto biológico, beneficioso o tóxico según la dosis suministrada; se emplean para prevenir, combatir y curar enfermedades, siguiendo un proceso que ocurre al ingerirlos (Correia y Marcano, 2015).

En la Figura 1 se describe la ruta de entrada de los fármacos como la amoxicilina hacia el ambiente, considerando los cuerpos receptores de agua así como el suelo y subsuelo, debido a que pueden encontrarse en los efluentes de las plantas de tratamiento, ya que los fármacos subsisten al tratamiento convencional, además de encontrarse en el agua residual de los hospitales, las industrias productoras de ellos y finalmente incorporarse al ambiente.



**Figura 1.** Origen y rutas de los productos farmacéuticos, su entrada al ambiente (en el agua y el suelo) (Moreno *et. al.*, 2013).

Considerando el esquema de la Figura 1 que representa el origen y rutas de los productos farmacéuticos, y de acuerdo con lo que reporta Castro-Patrana *et. al.*, 2021, el origen de las aguas residuales hospitalarias es no doméstico, el cual corresponde a los hospitales en donde el agua residual la descargan al drenaje municipal, que posteriormente se incorpora hacia las PTAR, en donde los compuestos farmacéuticos se convierten en compuestos orgánicos persistentes (COP, Bu *et.al.*, 2016) por resistir a la degradación en los métodos convencionales de tratamiento. Por lo tanto, el efluente se incorpora hacia cuerpos receptores propiedad de la nación, como: ríos, arroyos, canales, drenes, embalses, lagos, lagunas, zonas marinas y estuarios, incorporándose hacia el suelo por escorrentía hasta las aguas subterráneas. Además de la escorrentía de las aguas residuales, los fármacos son retenidos en los lodos generados en las PTAR, estos bio-sólidos propician la contaminación de suelo y las aguas subterráneas (Mejías *et.al.*, 2021).

### **2.3. Agua contaminada por fármacos.**

En los últimos años, se han detectado trazas de fármacos, tanto en aguas superficiales, residuales y subterráneas, así como en agua potable, en estas últimas en menor cantidad; la aparición, impacto y eliminación de los fármacos de las aguas, está siendo el centro de atención de muchos estudios en la comunidad científica e investigadora (Castro-Patrana *et. al.*, 2021).

Los fármacos encontrados en las aguas residuales provienen de hospitales, de industrias farmacéuticas y de aguas domésticas, las cuales son las principales fuentes generadoras como se muestra en la Tabla 1. La particularidad de los fármacos reside en que las plantas de tratamiento que emplean métodos convencionales no son capaces de eliminarlos, siendo descargados en los cuerpos receptores, en los cuales se ocasiona impacto adverso contra la flora, fauna y en los seres humanos (Quesada *et. al.*, 2009).

De esta manera, la aparición, el impacto y la eliminación de los fármacos de las aguas, está siendo el centro de atención de muchos estudios de investigación en los últimos años. Los fármacos encontrados en las aguas residuales también provienen de las excreciones humanas, ya que son parcialmente metabolizados por el cuerpo humano, además de que algunos fármacos

sin usar son directamente desechados al alcantarillado, además, de algunas otras actividades que generan contaminación del agua por fármacos como lo describe la Tabla 1.

**Tabla 1.** Fuentes generadoras de contaminación de agua por fármacos (Pal *et. al.*, 2010).

Fuente Generadora	Contaminación
<b>Hospitales.</b>	Liberación de desechos y fármacos caducados.
<b>Industria Farmacéutica.</b>	Desechos industriales con fármacos, aguas de escurrentía con fármacos pulverizados.
<b>Hogares.</b>	Liberación de fármacos caducados o excretados.
<b>Aguas residuales y plantas de tratamiento de aguas residuales.</b>	Residuos de alcantarillado con fármacos y hormonas.
<b>Criadero de animales.</b>	Hormonas y fármacos inyectados a aves de corral y ganado.
<b>Acuicultura</b>	Hormonas para peces, antibióticos en alimentos o aguas.

Los fármacos forman parte de los CE; esta clasificación de los contaminantes aún no se encuentra regulada por completo, o se están sometiendo a un proceso de regularización futura. Para la mayoría de los CE, los datos toxicológicos y el riesgo que provocan no se encuentran completamente disponibles, así que se dificulta el conocimiento respecto a los efectos adversos que puedan provocar en los seres humanos y organismos acuáticos (Barceló y López, 2007), como en el caso específico de la amoxicilina, que es un fármaco que se encuentra en el agua residual.

Las aguas residuales de hospitales son los efluentes en los que se ha encontrado una gran variedad de compuestos, las cuales son mezclas complejas de sustancias químicas y biológicas altamente contaminantes donde se pueden encontrar fármacos tóxicos en concentraciones de hasta varios  $\mu\text{L}^{-1}$  debido a que emplean una gran cantidad de agua (400 – 1200 L por día) y en consecuencia, generan elevados volúmenes de agua residual. Estos efluentes son habitualmente vertidos a la red de saneamiento sin recibir tratamiento previo o bien, son tratadas en PTAR convencionales que no están diseñadas para eliminar por completo estos contaminantes, incorporándose a los cuerpos receptores y en el ambiente.

En el año 2019 Castro- Patrana L.I. y colaboradores de la Universidad de las Américas, Puebla, México, realizaron una investigación para analizar la presencia en aguas residuales de los fármacos más consumidos por tres hospitales privados importantes de la ciudad de Puebla, México; (paracetamol, naproxeno, ketorolaco, ibuprofeno, ranitidina, hidrocloruro de clonidina, dexametasona, esomeprazol y omeprazol), los resultados que obtuvieron mostraron la presencia de fármacos que no habían sido reportados previamente en efluentes hospitalarios mexicanos, con la finalidad de impulsar acciones de regulación, innovación tecnológica en los procesos de tratamiento y monitoreo para la eliminación de los contaminantes farmacéuticos como la AMX en aguas residuales (Castro-Patrana *et. al.*, 2021).

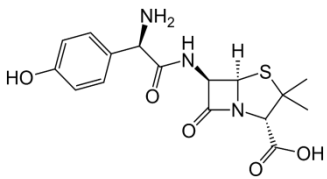
Enseguida se presentan las características de algunos fármacos observados en aguas residuales de hospitales en la Ciudad de Puebla, México y de la AMX (fármaco importante de detectar en las aguas residuales en Europa por su incremento en concentración en los últimos años (León *et. al.*, 2020; Barancheshme y Munir, 2018; Uluseker *et. al.*, 2021)), los cuales son de importancia en su estudio en la presente investigación. De acuerdo con el informe de resultados de laboratorio, dichos fármacos se encuentran presentes en una concentración de  $\text{ng L}^{-1}$ . La importancia de su estudio individual radica en el motivo de seleccionar aquel fármaco en el que exista una mejor eficiencia de degradación en función de sus propiedades y de las condiciones de degradación, con el empleo de los electrodos modificados que se mostrarán en este estudio. En este sentido, evaluar cada uno de los fármacos, permitirá obtener parámetros y condiciones de operación, que serán comparadas entre sí, para considerarlo como representativo y contemplarlo para su degradación a escala piloto, empleando un reactor electroquímico, de acuerdo con el objetivo y alcance de la presente investigación.

### 2.3.1. Amoxicilina.

La amoxicilina (AMX) es un fármaco que forma parte del grupo de los antibióticos, el cual es considerado como compuesto semisintético debido a que se sintetiza en el laboratorio a partir de ingredientes esenciales de la penicilina; se usa contra las bacterias para tratar un amplio espectro de infecciones causadas por actividad bacteriana; debido a su absorción completa y rápida en el tracto gastrointestinal, actúa de forma inmediata en el organismo combatiendo las bacterias causantes de una enfermedad.

La AMX actúa inhibiendo la síntesis de las paredes de las células bacterianas, así como inhibe la unión cruzada del componente de las paredes celulares de las bacterias Gram (+) y Gram (-) (Pérez *et. al.*, 2001). En la Tabla 2 se muestran las propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la AMX.

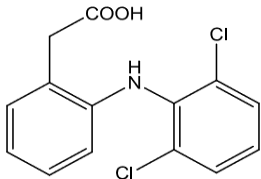
**Tabla 2.** Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la AMX (NCBI, 2021).

Propiedades	Valores	Fórmula Desarrollada
Fórmula condensada	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	
No. de registro CAS	26787-78-0	
Peso molecular	365.4 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	
Uso	Antibiótico	
Intervalo de fusión	194 °C	
Solubilidad en agua	3.4 $\frac{\text{g}}{\text{L}}$	
pK <sub>a</sub>	7.4	
Vida media de eliminación del cuerpo	1-1.5 h	

### 2.3.2. Diclofenaco.

El diclofenaco (DIC) es un fármaco perteneciente al grupo de los anti-inflamatorios no esteroides (AINE), derivado fenilacético. Está indicado para disminuir inflamaciones y como analgésico. Posee un mecanismo de acción que evita la síntesis de prostaglandinas mediante la inhibición de la enzima ciclo-oxigenasa (COX); experimenta metabolismo hepático y luego excreción urinaria y biliar de los metabolitos conjugados; es un fármaco de liberación inmediata (de acción corta) (Santibáñez, 2011). En la Tabla 3 se muestran algunas propiedades de este fármaco.

**Tabla 3.** Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del DIC (NCBI, 2021).

Propiedades	Valores	Fórmula Desarrollada
Fórmula condensada	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	
No. de registro CAS	15307-86-5	
Peso molecular	296.148 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	
Uso	Anti-inflamatorio, analgésico	
Intervalo de fusión	287 °C	
Solubilidad en agua	2.40 $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	
pK <sub>a</sub>	3.99	
Vida media de eliminación del cuerpo	1-2 h	

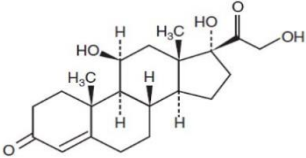
### 2.3.3. Hidrocortisona.

La hidrocortisona (HCT) es un fármaco catalogado como corticosteroide anti-inflamatorio de origen sintético que actúa como un esteroide natural que se produce en la glándula suprarrenal del organismo; Se usa frecuentemente para reemplazar esa hormona cuando el organismo no la produce en cantidad suficiente. Este fármaco se emplea para aliviar la inflamación, enrojecimiento, dolor, alergias y diversos padecimientos más. En función del malestar es la



presentación indicada como la más adecuada como tratamiento (Alaani *et. al.*, 2018). En la Tabla 4 se muestran las propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la hidrocortisona.

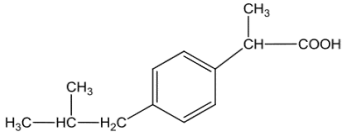
**Tabla 4.** Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la HCT (NCBI, 2021).

Propiedades	Valores	Fórmula Desarrollada
Fórmula condensada	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	
No. de registro CAS	50-23-7	
Peso molecular	362.460 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	
Uso	Anti-inflamatorio	
Intervalo de fusión	215 °C	
Solubilidad en agua	Miscible en agua a 20 °C	
pK <sub>a</sub>	5.1	
Vida media de eliminación del cuerpo	1.5-2 h	

#### 2.3.4. Ibuprofeno.

El ibuprofeno (IBP) es un fármaco anti-inflamatorio no esteroideo perteneciente al grupo de los derivados del ácido propanoico. Tiene un amplio espectro para aliviar el dolor y la inflamación, se encuentra en los efluentes de plantas de tratamiento de agua residual como uno de los contaminantes farmacéuticos más importantes. A pesar de que se reporta que las plantas de tratamiento degradan en un 90% al fármaco, la cantidad de ibuprofeno permanece en alta concentración en los efluentes de plantas de tratamiento y por ello el ibuprofeno es encontrado en agua de río. Las sustancias activas se utilizan en importantes cantidades para prevenir o tratar enfermedades, comúnmente se excretan como el compuesto original y/o metabolitos en orina y heces desechándose en drenajes domésticos (Santibáñez, 2011). En la Tabla 5 se muestran las propiedades físicas, químicas y farmacológicas del ibuprofeno.

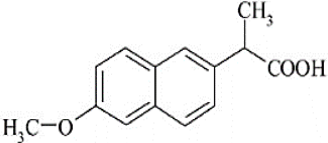
Tabla 5. Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del IBP (NCBI, 2021).

Propiedades	Valores	Fórmula Desarrollada
Fórmula condensada	$C_{13}H_{18}O_2$	
No. de registro CAS	15687-27-1	
Peso molecular	$206.29 \frac{g}{mol}$	
Uso	Anti-inflamatorio y analgésico	
Intervalo de fusión	70-78 °C	
Solubilidad en agua	Insoluble	
pK <sub>a</sub>	4.91	
Vida media de eliminación del cuerpo	1.8-2 h	

### 2.3.5. Naproxeno.

El naproxeno (NPX) es un fármaco perteneciente al grupo de los anti-inflamatorios no esteroides (AINE) que posee acción analgésica, anti-inflamatoria y antipirética; está indicado para tratar la fiebre y en procesos dolorosos e inflamatorios de intensidad leve o moderado. El máximo de concentración en sangre tiene lugar a las 2-4 horas tras la ingestión. El naproxeno también está disponible como sal sódica, el naproxeno sódico, el cual se absorbe más rápidamente en el tracto gastrointestinal (Aragón *et. al.*, 2010). En la tabla 6 se muestran las propiedades físicas, químicas y farmacológicas del naproxeno.

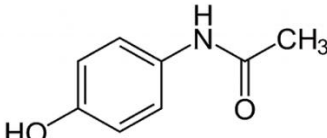
Tabla 6. Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del NPX (NCBI, 2021).

Propiedad	Valores	Fórmula Desarrollada
Fórmula condensada	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	
No. de registro CAS	22204-53-1	
Peso molecular	230.26 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	
Uso	Anti-inflamatorio no esteroide	
Intervalo de fusión	153 °C	
Solubilidad en agua	Insoluble (pH<4); soluble (pH>6)	
pK <sub>a</sub>	4.2	
Vida media de eliminación del cuerpo	12-24 h	

### 2.3.6. Paracetamol.

El paracetamol (PCT) es un fármaco que actúa como analgésico y antipirético. Pertenece a la familia de los para-aminofenoles y actúa inhibiendo la síntesis de prostaglandinas, que son mediadores celulares responsables de la aparición del dolor. Es decir, se trata de un medicamento con propiedades para calmar el dolor y reducir la fiebre (al actuar sobre el centro hipotalámico regulador de la temperatura en el cerebro), no se debe confundir con el ibuprofeno, dado que no actúa como anti-inflamatorio. Este fármaco aunque es más conocido con el nombre de paracetamol, también recibe otros nombres como acetaminofén, acetaminofeno o simplemente DCI (Moreno, 2002). En la Tabla 7 se muestran las propiedades físicas, químicas y farmacológicas del paracetamol.

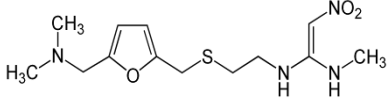
Tabla 7. Propiedades físicas, químicas y farmacológicas del PCT (NCBI, 2021).

Propiedades	Valores	Fórmula Desarrollada
Fórmula condensada	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	
No. de registro CAS	103-90-2	
Peso molecular	151.17 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	
Uso	Analgésico y antipirético	
Intervalo de fusión	169 °C	
Solubilidad en agua	Soluble a 20 °C, también soluble en etanol, metanol, dimetilformamida.	
pK <sub>a</sub>	9.9	
Vida media de eliminación del cuerpo	2-4 h	

### 2.3.7. Ranitidina.

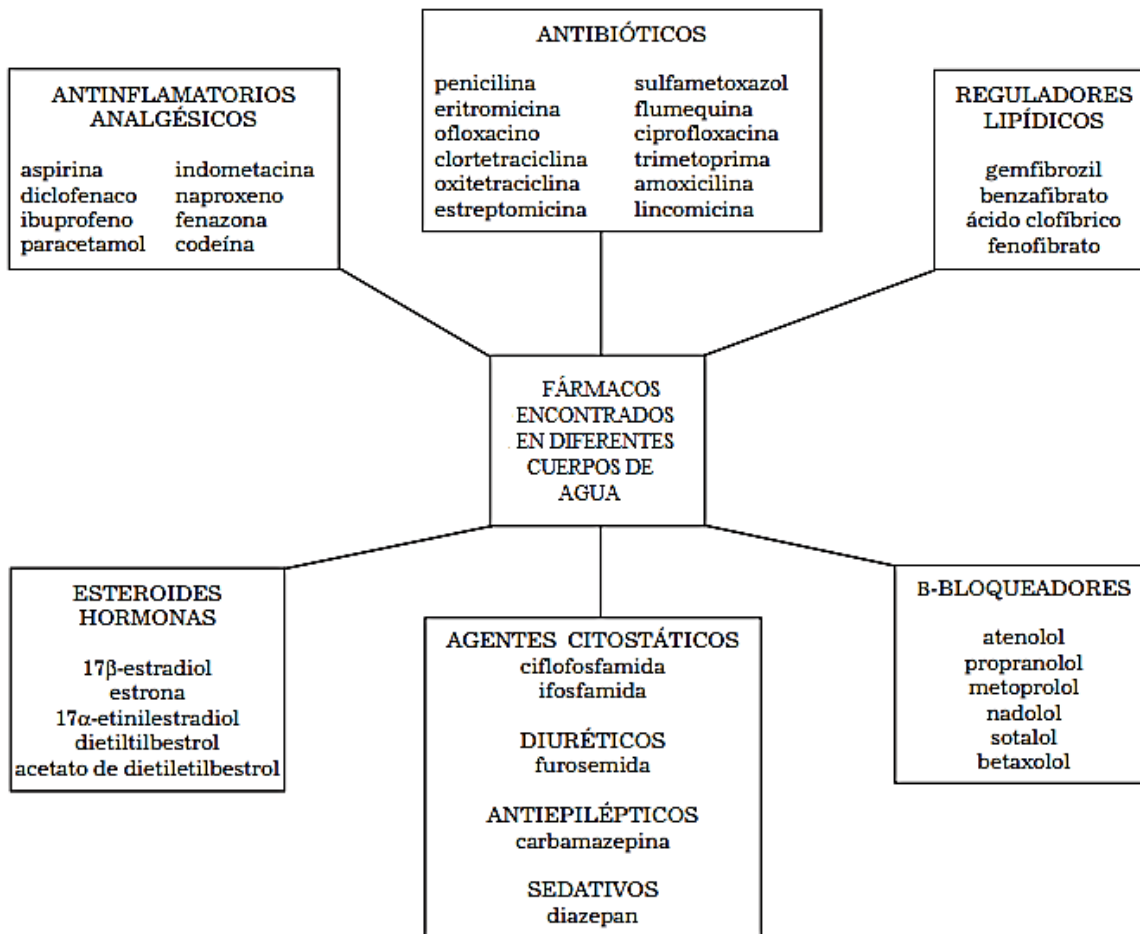
La ranitidina (RNT) es un fármaco que pertenece a una clase de medicamentos llamados antagonistas o bloqueadores H<sub>2</sub> y su acción es reducir la cantidad de ácido producido en el estómago. Por ello, se usa para tratar úlceras, reflujo gastroesofágico, y otros problemas en los que el estómago produce demasiado ácido. Este fármaco también es medicado para aliviar la pirosis, conocida como 'acidez' o como protector gástrico para prevenir las úlceras por estrés. Además la ranitidina puede aliviar el dolor y la molestia que causa la úlcera y la acidez de estómago causada por el reflujo de ácido (Martínez *et. al.*, 1997). En la Tabla 8 se muestran las propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la ranitidina.

**Tabla 8.** Propiedades físicas, químicas y farmacológicas de la RNT (NCBI, 2021).

Propiedades	Valores	Fórmula Desarrollada
Fórmula condensada	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	
No. de registro CAS	66357-35-5	
Peso molecular	314.4 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	
Uso	Antagonista/bloqueador H <sub>2</sub>	
Intervalo de fusión	140 °C	
Solubilidad en agua	Muy soluble a 20-25 °C	
pK <sub>a</sub>	Base 8.2; Ácido 2.3	
Vida media de eliminación del cuerpo	2-3 h.	

La primera investigación sobre la contaminación del agua por fármacos tuvo lugar en una planta de tratamiento de residuos en la ciudad de Kansas en 1976; los resultados fueron publicados y luego ignorados por 15 años. En 1992, investigadores alemanes trabajaron en la búsqueda de herbicidas en agua, encontraron el ácido clofíbico. Ese mismo año, estudios en Alemania, Dinamarca y Suecia hallaron este compuesto en ríos, lagos y en el Mar del Norte. A partir de los resultados de este trabajo europeo, algunos investigadores norteamericanos comenzaron a prestar atención al tema de los fármacos en el medio ambiente (Quesada *et. al.*, 2009).

En los últimos años, diferentes reportes a nivel mundial demuestran la presencia de fármacos en el ambiente, principalmente en el agua de diferentes clases terapéuticas como se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Clasificación de los fármacos encontrados en diferentes cuerpos de agua (Quesada *et. al.*, 2009).

Debido a la grave problemática de la contaminación que originan los fármacos, algunos países han centrado sus estudios para degradar este tipo de compuestos y algunos otros que forman parte de los CE. En la Tabla 9 se muestra la presencia de fármacos en aguas residuales y lodos para algunos países.

**Tabla 9.** Presencia de fármacos encontrados en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos.

País	Fármacos	Fuente	Referencia
<b>Alemania.</b>	Sulfapiridina, sulfametoxazol, trimetoprima, azitromicina, claritromicina, roxitromicina.	Lodos.	Göbel <i>et. al.</i> , 2005.
<b>EE.UU.</b>	Carbamazepina, difenhidramina, fluoxetina.	Lodos.	Kinney <i>et. al.</i> , 2006.
<b>China.</b>	Estrona, 17 $\alpha$ -estradiol, 17 $\beta$ -estradiol, estriol, 17 $\alpha$ -etinil-estradiol, mestranol, ácido salicílico, ácido clofíbrico, ibuprofeno, naproxeno, genfibrozil, 5 $\beta$ -coprostanol.	Ríos.	Peng <i>et. al.</i> , 2008.
<b>Francia.</b>	Ornidazol, sulfametoxazol, sulfametacina, ácidos pipemídico, oxolínico, nalidíxico, norfloxacino, ofloxacino, ciprofloxacina, flumequina.	Ríos.	Tamtam <i>et. al.</i> , 2008.
<b>Corea.</b>	Paracetamol, iopromida, naproxeno, ibuprofeno, carbamazepina, cafeína.	Ríos.	Sang <i>et. al.</i> , 2007.
<b>Inglaterra.</b>	Ibuprofeno, paracetamol, salbutamol, ácido mefenámico.	Ríos y efluentes de una planta de tratamiento.	Bound y Voulvoulis 2006.
<b>Canadá.</b>	Ácido salicílico, ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, diclofenaco, indometacina, fenoprofeno, ácido clofíbrico, estradiol, estrona.	Efluentes de plantas de tratamiento.	Lishman <i>et. al.</i> , 2006.

**Tabla 9.** Presencia de fármacos encontrados en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos [Continuación].

País	Fármacos	Fuente	Referencia
<b>España.</b>	Metronidazol, ranitidina, codeína, trimetoprima, atenolol, eritromicina, paroxetina, propranolol, carbamazepina, fluoxetina, ketorolaco, paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, ácido mefenámico, indometacina.	Efluente hospitalario.	Gómez <i>et. al.</i> , 2006.
<b>Noruega.</b>	Paracetamol, metoprolol, diclofenaco, ibuprofeno, 17βestradiol, estriol, estrona, trimetoprima, ciprofloxacina, sulfametoxazol, tetraciclina.	Efluentes hospitalarios y de plantas de tratamiento.	Thomas <i>et. al.</i> , 2007.
<b>España.</b>	Diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, carbamazepina, cafeína.	Influentes y efluentes de plantas de tratamiento.	Santos <i>et. al.</i> , 2007.
<b>EE.UU.</b>	Cafeína, carbamazepina, clortetraciclina, cimetidina, ciprofloxacina, claritromicina, clindamicina, ácido clofibrico, cotinina, diclofenaco, diltiazem, gemfibrozil, ácido salicílico, sulfadimetoxina, sulfametazina, sulfametiazol, sulfametoxazol, sulfatiazol, sulfisoxazol, tetraciclina.	Influente, efluente y lodos de una planta de tratamiento.	Spongberg y Witter, 2008.



**Tabla 9.** Presencia de fármacos encontrados en cuerpos de agua, aguas residuales y lodos [Continuación].

País	Fármacos	Fuente	Referencia
<b>Australia.</b>	Paracetamol, carbamazepina, ácido clofibrico, diclofenaco, gemfibrozil, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, primidona, fenitoína, ácido salicílico.	Influentes y efluentes de plantas de tratamiento.	Al-Rifai <i>et. al.</i> , 2007.
<b>México.</b>	paracetamol, naproxeno, ketorolaco, ibuprofeno, ranitidina, hidrocortisona, dexametasona, esomeprazol y omeprazol, amoxicilina	Efluentes hospitalarios	Castro-Patrana <i>et. al.</i> , 2020.

Desde hace algunos años atrás, diversos estudios tanto a nivel nacional y mundial han encontrado la presencia de AMX, antibiótico reconocido por su aplicación terapéutica debido a su amplio espectro de actividad bactericida contra microorganismos Gram (+) y Gram (-) en cuerpos de aguas residuales de hospitales, de la industria farmacéutica, en los efluentes de las plantas de tratamiento (debido a que el tratamiento convencional no elimina los contaminantes emergentes como la AMX) y en agua subterránea. (Martínez *et. al.*, 2020). En la Tabla 10 se muestran investigaciones con base a estadísticas reportadas en la literatura, donde se detectan algunos antibióticos, destacando a la AMX como fármaco en estudio, en los cuerpos de agua.

Tabla 10. Antibióticos detectados en diferentes cuerpos de agua.

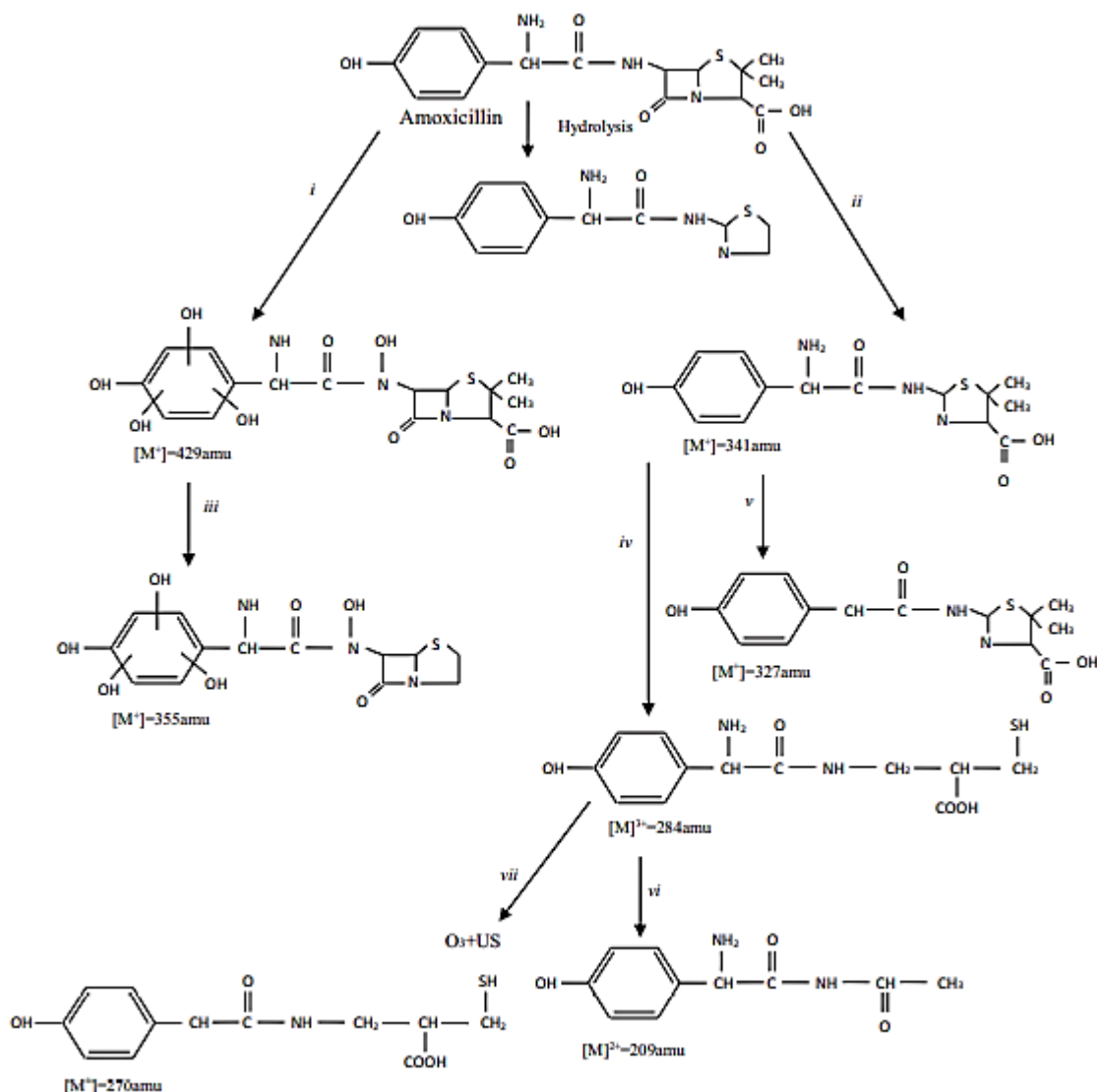
Cuerpo de agua	Antibiótico	Concentración (ng L-1)	Referencia
<b>Aguas superficiales.</b>	Clortetraciclina, Oxitetraciclina, <b>Amoxicilina</b> , Cefaclor, Cefalexina, Cloranfenicol, Ciprofloxacina, Claritromicina, Clindamicina, Demeclociclina,, Doxicilina, Enrofloxacina, Eritromicina, Lincomicina, Nomensina, Norfloxacina, Oleandomicina, Oxitetraciclina, Penicilina G, Penicilina V, Roxitromicina, Salinomicina, Sulfadimetoxacina, Sulfametazina, Sulfametizol, Sulfametoxazol, Sulfatiazol, Sulfonamida, Tetraciclina, Tilosina.	0.19-15000	Hirsch <i>et. al.</i> , 1999; Kolpin <i>et. al.</i> , 2002; Watkinson <i>et. al.</i> , 2009; Costanzo <i>et. al.</i> , 2005; Alder <i>et. al.</i> , 2001; Calamari <i>et. al.</i> , 2003; Zuccato <i>et. al.</i> , 2005; Kolpin <i>et. al.</i> , 2004; Batt <i>et. al.</i> , 2006; Christian <i>et. al.</i> , 2003; Yang y Carlson, 2003; Ashton <i>et. al.</i> , 2004; Lindsey <i>et. al.</i> , 2001; Richter <i>et. al.</i> , 2007.
<b>Aguas residuales de hospitales.</b>	<b>Amoxicilina</b> , Cefalexina, Ciprofloxacina Clindamicina, Doxiciclina, Enrofloxacina, Lincomicina, Norfloxacina, Oleandomicina, Penicilina V, Roxitromicina, Sulfametoxazol, Tetraciclina, Trimetoprima.	0.29-130	Kümmerer, 2001; Watkinson <i>et al.</i> , 2009.
<b>Aguas residuales municipales.</b>	Ácido Nalidixico, <b>Amoxicilina</b> , Cefaclor Cefalexina, Ciprofloxacina, Clindamicina Clortetraciclina, Cloxacilina, Doxicilina, Enrofloxacina, Lincomicina, Norfloxacina Oleandomicina, Oxitetraciclina, Penicilina G, Penicilina V, Roxitromicina Salinomicina, Sulfametoxazol, Sulfatiazol Sulfasalazina, Sulfonamida, Tetraciclina, Tilosina, Trimetoprima.	5-64000	Kümmerer, 2001; Watkinson <i>et al.</i> , 2009; Karthikeyan y Bleam, 2003; Richter <i>et al.</i> , 2007.

De todos los contaminantes emergentes, los fármacos y en particular los antibióticos que corresponde al grupo al que pertenece la AMX, han generado una mayor preocupación y estudio en los últimos años. Una de las causas corresponde a la toxicidad de los antibióticos en especies acuáticas.

Adicionalmente, como los antibióticos poseen características químicas diferentes, la información sobre los efectos en la salud del ser humano y en los ecosistemas es escasa, sin embargo, existen algunos estudios respecto al tema (Martínez *et. al.*, 2020).

Debido a la persistencia de los antibióticos, específicamente la AMX, al igual que otros fármacos al tratamiento convencional de las aguas residuales, corresponde a una situación muy peligrosa para el ser humano, los animales y para los ecosistemas. Algunos efectos nocivos para el medio ambiente son: la disminución de la diversidad microbiana, la inmunidad o resistencia de las bacterias patógenas y la destrucción de los microorganismos benéficos en el tratamiento biológico en las PTAR, contaminación del suelo y del agua subterránea. Entre los posibles efectos adversos para la salud humana debido al consumo de agua superficial o subterránea contaminada con antibióticos como la AMX, de forma prolongada, están el estrés oxidativo, daño celular, efectos teratogénicos, endócrinos y hepatotoxicidad (Meléndez *et. al.*, 2020).

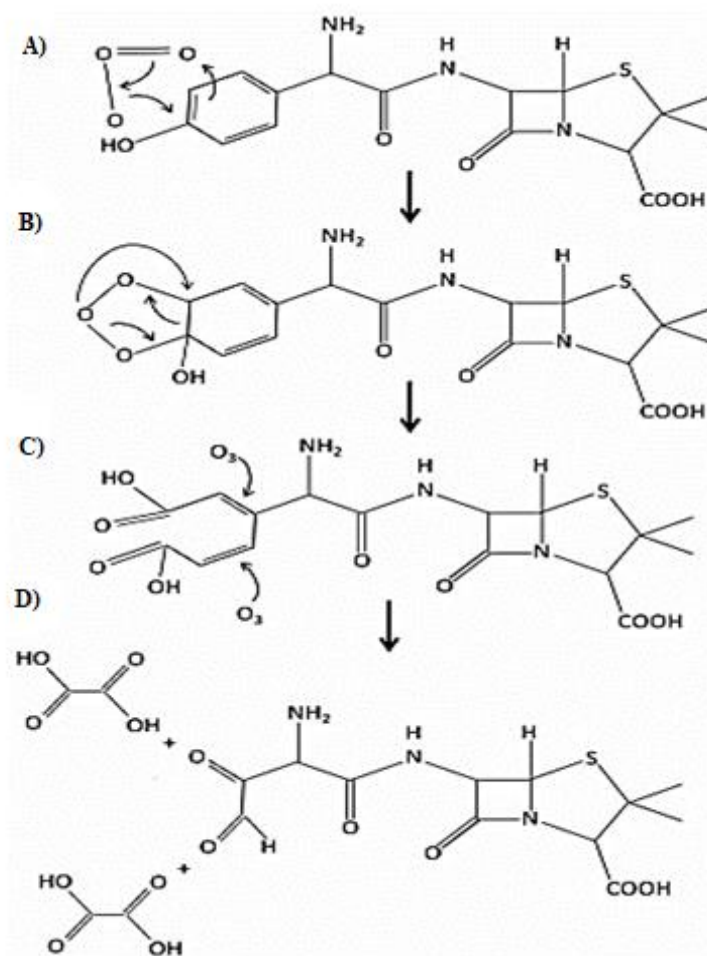
Como ya se ha mencionado algunas PTAR proporcionan un tratamiento convencional basado en procesos físicos, químicos y biológicos, las cuales no están diseñadas para la eliminación de compuestos orgánicos como la AMX y otros CE, por lo que normalmente las aguas residuales tratadas se descargan en cuerpos de agua receptores que incluyen trazas de productos farmacéuticos. (Kıdak y Doğan, 2018). En este sentido, algunas PTAR cuentan con instalaciones avanzadas donde aplican en el tratamiento terciario ozonización, fotólisis y otras tecnologías combinadas de oxidación, tal es el caso de Kıdak y Doğan, 2018 que reportan la degradación de AMX mediante irradiación ultrasónica de frecuencia media-alta y ozonización para la eliminación de AMX, reportando así el mecanismo de reacción que se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Mecanismo de reacción propuesto después de la irradiación ultrasónica y ozonización para la degradación de AMX a un pH = 10, frecuencia ultrasónica = 575 KHz, potencia ultrasónica = 75 W y concentración acuosa de ozono = 0.15 mg L<sup>-1</sup> (Kıdak y Doğan, 2018).

El mecanismo de reacción de la degradación de AMX inicia con la hidroxilación de la AMX, que se refiere a la incorporación del grupo -OH (i); desmetilación y apertura del anillo  $\beta$ -lactámico como otra posible vía de reacción (ii); descarboxilación (iii); apertura del anillo tiazol (iv); la desaminación de la molécula, que es la pérdida del grupo amino -NH<sub>2</sub> (v); posteriormente la pérdida del átomo S (vi) y finalmente la formación de compuestos intermediarios adicionales (vii).

Por otro lado Lefebvre *et. al.* 2013 trabajaron la degradación de AMX únicamente por ozonización, proponiendo un mecanismo para la oxidación directa de la AMX como se muestra en la Figura 4.



**Figura 4.** Mecanismo de reacción para la degradación de AMX por ozonización (Lefebvre *et. al.* 2013).

El mecanismo de reacción de la Figura 4 comprende una serie de pasos, en los que la molécula de ozono se acerca al anillo fenólico de la amoxicilina y debido a su estructura dipolar se une rápidamente con ella (Figura 4 A). Esto conduce a la formación de un compuesto molozónico (Figura 4 B); este compuesto molozónico es extremadamente inestable y se reordena rápidamente dando lugar a la aparición de dos grupos funcionales carboxilo (Figura 4 C). Finalmente el ozono puede reaccionar con los otros dobles enlaces carbono-carbono del anillo fenólico dando lugar a la aparición de un grupo cetona y un grupo aldehído en la molécula de

AMX y la liberación de dos moléculas de ácido oxálico en el medio (Figura 4 D) (Klavarioti *et. al.*, 2009). Tanto en el mecanismo de reacción de la Figura 3 y 4, al finalizar la reacción se obtienen moléculas estables muy similares, las cuales corresponden a compuestos orgánicos aromáticos de dos anillos, característicos de la etapa final del proceso oxidación.

#### **2.4. NOM-001-SEMARNAT-2021.**

Hasta el momento no existe ninguna normatividad nacional que se ocupe específicamente de la presencia de fármacos en cuerpos de agua, de los datos eco-toxicológicos y del riesgo que provocan, de tal manera que corresponde a información que no se encuentra completamente disponible, debido a que aún los fármacos como parte de los contaminantes emergentes son motivo de investigación. No obstante, como parte de la regulación nacional en materia de disposición final del agua residual, se cuenta con la NOM-001-SEMARNAT-2021 recientemente actualizada, la cual establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación, dicha norma sustituye a la NOM-001-SEMARNAT-1996 que no había sido actualizada desde hace 25 años, y de acuerdo con las autoridades de la SEMARNAT, los parámetros ahí establecidos eran insuficientes para controlar la contaminación en los cuerpos de agua; además, esta norma reemplaza al PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017, de tal manera que una vez que se publique en el Diario Oficial de la Federación (DOF) será de observancia obligatoria para los responsables de las descargas de aguas residuales en cualquier tipo de cuerpo receptor propiedad de la nación (IMTA, 2021). Los principales cambios y actualizaciones realizados para la NOM-001-SEMARNAT 2021 se enlistan a continuación:

- Los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales son más estrictos.
- Se incorporan y regulan nuevos parámetros: demanda química de oxígeno (DQO), carbón orgánico total (COT), toxicidad y color verdadero.
- Para el caso de COT se incorpora para medir la carga orgánica de contaminante en aguas con una concentración mayor a 1000 mgL<sup>-1</sup> de cloruros.
- Se establece 35 grados como temperatura máxima para la descarga en ríos, disminuyendo 5 grados al parámetro de la NOM 1996.
- Cambios en la forma de interpretar los parámetros microbiológicos.

- El parámetro de coliformes fecales es reemplazado por la determinación de *Escherichia coli*.
- Modificación en la clasificación de las descargas de aguas residuales o cuerpos receptores suprimiendo el uso del agua a descargar (por ejemplo: riego agrícola, público urbano, etc.), enfocándose en la naturaleza del cuerpo receptor (por ejemplo: ríos, arroyos, canales y drenes; embalses, lagos y lagunas; zonas marinas mexicanas y estuarios; y suelos).
- Modificación en la forma de medir la materia orgánica en el agua.
- Disminución en el intervalo de pH.
- Disminución de los límites permisibles de Nitrógeno Total, Fósforo Total, Temperatura además de los promedios diarios para metales pesados.
- Se descarta materia flotante y sólidos sedimentables.
- Se incorpora el valor instantáneo en la medición de parámetros.

En la Tabla 11 se muestra una comparación de los parámetros en la disposición del agua residual hacia cuerpos receptores entre las NOM-001-1996 y la actualización correspondiente NOM-001-2021 considerando los cambios y actualizaciones.

**Tabla 11.** Comparación de los cambios y actualizaciones de los parámetros de las NOM-001- 1996 y NOM-001-2021 (IMTA, 2021).

PARÁMETRO	NOM-001-1996 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	NOM-001-2021 LÍMITES PERMISIBLES
Sólidos Suspendidos Totales (mg L <sup>-1</sup> )	150	20 - 140
Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg L <sup>-1</sup> )	150	NA
Demanda Química de Oxígeno (mg L <sup>-1</sup> )	NA	60 - 210 (< 1000 mg L <sup>-1</sup> de Cl <sup>-</sup> )
Nitrógeno Total (mg N L <sup>-1</sup> )	40	15-35
Fósforo Total (mg F L <sup>-1</sup> )	20	5 - 21
Coliformes Fecales (NMP/100 mL)	2000	NA
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100mL)	NA	100 - 600
Enterococos fecales (NMP/100 mL)	NA	100 - 500 (> 1000 mg L <sup>-1</sup> de Cl <sup>-</sup> )

**Tabla 11.** Comparación de los cambios y actualizaciones de los parámetros de las NOM-001- 1996 y NOM-001-2021 [Continuación] (IMTA, 2021).

PARÁMETRO	NOM-001-1996 LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	NOM-001-2021 LIMITES PERMISIBLES
Color verdadero (1/m)	NA	7 (436 nm) 5 (525 nm) 3 (620 nm)
Toxicidad aguda con <i>Vibrio Fisher</i> (UT)	NA	2 – 15 UT
Carbón Orgánico Total (mg L <sup>-1</sup> )	NA	15-38 (> 1000 mg L <sup>-1</sup> de Cl <sup>-</sup> )
pH	< 5	6 - 9
Temperatura (°C)	< 40	< 35

\*NA = No Aplica.

## 2.5. Tratamiento de agua contaminada por fármacos.

Las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) utilizan métodos de tratamiento convencionales para la disposición final de las aguas residuales provenientes de hospitales, de la industria farmacéutica y de los hogares, en las cuales se encuentra presentes los fármacos.

Los métodos convencionales son aquellos tratamientos del agua residual que consisten en procesos físicos, químicos y biológicos, aplicados en las tres etapas de tratamiento: primario, secundario y terciario, estos corresponden a tratamientos tradicionales que durante muchos años se han empleado, pero que no han logrado la eliminación de los contaminantes emergentes dentro de los cuales están los fármacos y otros compuestos orgánicos.

- Los procesos físicos en el tratamiento primario corresponden al cribado, al proceso desarenador, la sedimentación, la flotación con aire disuelto y otras más, en las cuales se involucra la separación de elementos contaminantes sólidos y partículas suspendidas del agua.
- En el tratamiento secundario se aplican los métodos de tratamiento biológicos, los cuales consisten en la aplicación de sistemas biológicos para el tratamiento de la materia orgánica y los lodos mediante el empleo de biofiltros y lagunas de estabilización.



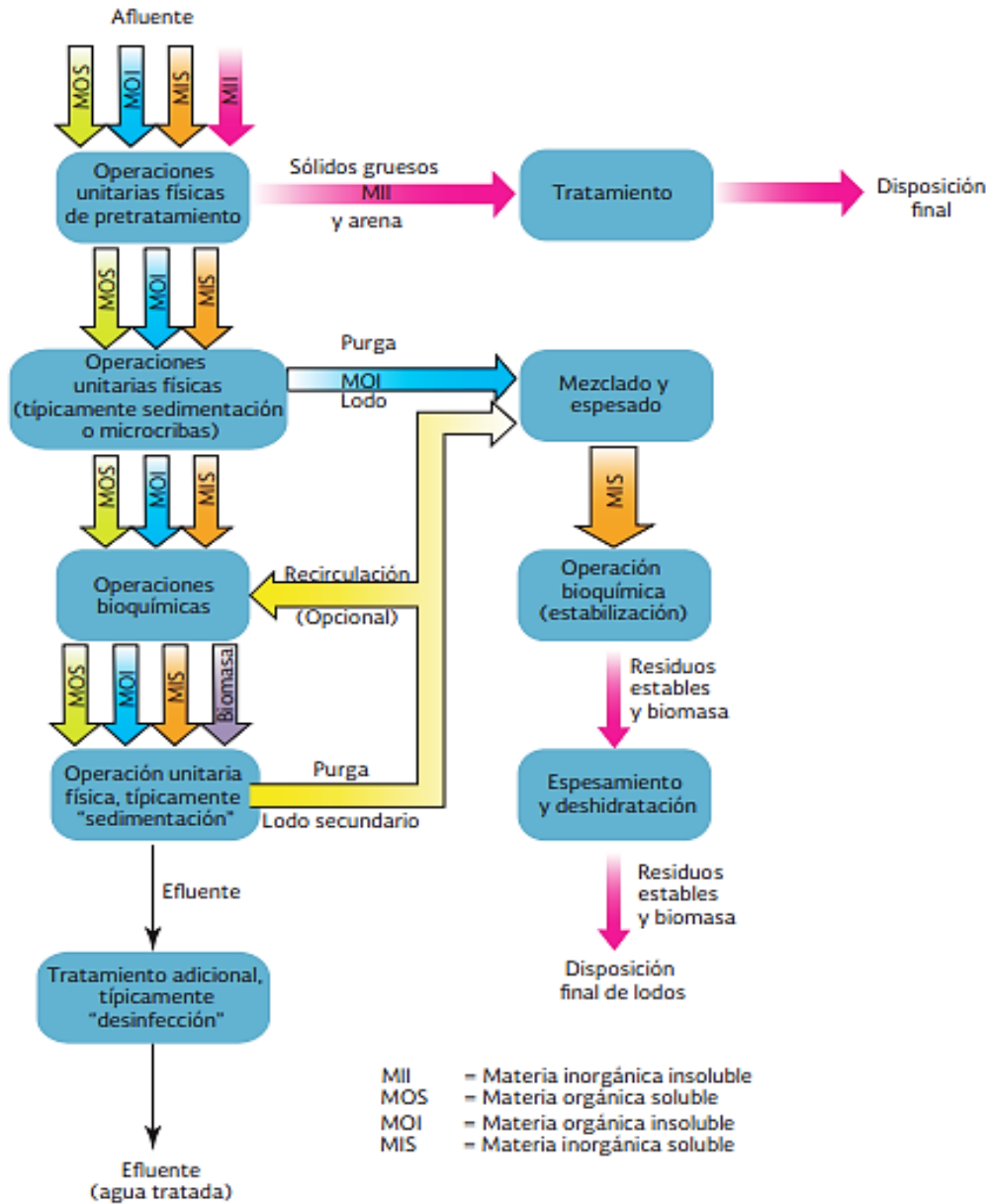
- En el tratamiento terciario son aplicados métodos químicos de tratamiento como la adsorción, desmineralización, ablandamiento y cloración, por mencionar algunos métodos (CONAGUA, 2019).

De esta manera, las tres etapas del tratamiento convencional (primario, secundario y terciario) en las PTAR cumplen una función específica en un tren de tratamiento, con la finalidad de que el efluente tratado cumpla con los parametros de la normativad, en la Tabla 12 se muestra la clasificación de los métodos de tratamiento que frecuentemente son aplicados (CONAGUA, 2018).

**Tabla 12.** Clasificación de los procesos convencionales de tratamiento de las aguas residuales (CONAGUA, 2018).

<b>Etapas de Tratamiento</b>	<b>Remoción</b>	<b>Proceso aplicado</b>
<b>Primario</b>	Arenas, partículas gruesas, sólidos suspendidos.	Rejillas desarenadores sedimentación, flotación, neutralización de pH.
<b>Secundario</b>	Materia orgánica disuelta.	Tratamiento biológico aerobio y anaerobio, lodos activados.
<b>Terciario</b>	Nitrógeno, fósforo, materia coloidal.	Desnitrificación-nitrificación, remoción de fósforo, coagulación-floculación, cloración, radiación UV.
<b>Avanzado</b>	Patógenos, microcontaminantes.	Desinfección con oxidación forzada.

Algunos métodos del tratamiento convencional de las PTAR son aplicados y otros no, esto se debe a que existen diferentes trenes de tratamiento que son aplicados para aguas residuales con ciertas características en función de su procedencia y de la materia orgánica e inorgánica, soluble e insoluble que tengan; existen PTAR que se encargan del tratamiento particular de algún tipo de agua, por lo que los procesos y métodos de tratamiento pueden cambiar. En la Figura 5 se muestra un tren de tratamiento especificando la clasificación de los procesos de tratamiento (CONAGUA, 2018).



**Figura 5.** Clasificación de los procesos convencionales en un ejemplo de tren de tratamiento (CONAGUA, 2018).

No obstante, estos métodos del tratamiento convencional de las aguas residuales son ineficientes para la eliminación de los CE como los fármacos. En la mayoría de las PTAR que contienen fármacos y sus metabolitos no son por completo eliminados; incluso los métodos como irradiación UV en el proceso terciario presentan bajos niveles de oxidación ante estos mismos compuestos (CONAGUA, 2019).

### 2.5.1. Oxidación electroquímica de AMX.

La presencia de fármacos contaminantes en el agua, como la AMX, ocasiona problemas de toxicidad y la alteración en la calidad del agua. Las plantas de tratamiento de agua residual no eliminan los compuestos farmacéuticos y son liberados a través de los efluentes hacia el ambiente (Giraldo *et. al.*, 2016).

Por tal motivo, es necesario el desarrollo de sistemas de tratamiento eficientes para la eliminación de los contaminantes farmacéuticos, tratamientos seguros y avanzados para la disposición de las aguas residuales de diferentes procedencias que constituyen una de las fuentes de origen de la presencia de fármacos en los ecosistemas y fuentes hídricas. Con el desarrollo de electrodos altamente eficientes, modificados con óxidos de metales de transición como el  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ , que son similares a los electrodos dimensionalmente estables (DSA<sup>®</sup>, por su acrónimo en inglés) y la aplicación de la oxidación electroquímica; en conjunto, son alternativa prometedora para el tratamiento de aguas que contienen contaminantes farmacéuticos.

La oxidación electroquímica se fundamenta en la aplicación de un potencial de electrodo en el ánodo (midiendo realmente un potencial de celda entre el cátodo y el ánodo) para favorecer la generación de radicales hidroxilo u otras especies oxidantes, mediante la oxidación del medio acuoso por el paso de la corriente eléctrica a través de la celda, en función del material del ánodo empleado y del tipo de electrolito soporte utilizado; en este sentido, la oxidación electroquímica puede ser directa o indirecta, en el primer caso, los contaminantes son degradados en el ánodo por medio de una reacción de transferencia de carga, de tal forma que se encuentra reportado en la literatura como consenso la forma en que se efectúan estos mecanismos; mientras que en el segundo caso, los contaminantes son eliminados por la acción de agentes o especies formadas durante el proceso de oxidación del agua o electrolitos presentes en la solución (Torres *et. al.*, 2003), aunque existen casos en donde los oxidantes fuertes también se forman a partir de una reacción de transferencia de carga, como por ejemplo el cloro activo formado al emplear electrodos DSA, debido a una reacción de transferencia de carga para oxidar cloruro a cloro gas.

La oxidación electroquímica forma parte de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA) y que de forma general son parte de los POA, debido a la generación de radicales hidroxilo y otros agentes oxidantes intermediarios para destruir compuestos que no pueden ser

oxidados por oxidantes convencionales tales como el oxígeno, ozono y cloro. La Tabla 13 muestra el poder oxidativo relativo del radical hidroxilo y otros oxidantes comunes. Como se muestra en dicha tabla, con excepción del flúor, el radical hidroxilo es uno de los oxidantes más activos, por lo que se aprovecha su capacidad oxidante no selectiva, que favorece la mineralización de los contaminantes hasta formar CO<sub>2</sub>, agua e iones inorgánicos, disminuyendo la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico total (COT) y la toxicidad del agua contaminada (Rodríguez *et. al.*, 2006).

**Tabla 13.** Comparación de los potenciales de oxidación de algunos agentes oxidantes (CONAGUA, 2018).

Agente Oxidante	Potencial electroquímico de oxidación (PEO), V	PEO relativo al cloro, V
Flúor.	3.06	2.25
Radical hidroxilo.	2.80	2.05
Oxígeno atómico.	2.42	1.78
Ozono.	2.08	1.52
Peróxido de hidrógeno.	1.78	1.30
Hipoclorito.	1.49	1.10
Cloro.	1.36	1.00
Dióxido de cloro.	1.27	0.93
Oxígeno molecular.	1.23	0.90

En este sentido, es necesario emplear superficies de electrodo modificadas, para la generación de estos agentes oxidantes. La OE forma parte de los procesos homogéneos con aporte externo de energía electroquímica como se observa en la Tabla 14, que corresponde a la clasificación de los POA (CONAGUA, 2019).

**Tabla 14.** Clasificación general de los POA (CONAGUA, 2019).

Procesos homogéneos	
Sin aporte externo de energía	
☉	Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH$ ).
☉	Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ) y ( $O_3/H_2O_2/OH$ ).
☉	Peróxido de hidrógeno y catalizador ( $H_2O_2/Fe_2^+$ ).
Con aporte externo de energía	
Energía procedente de radiación ultravioleta (UV).	
☉	Ozonización y radiación ultravioleta ( $O_2/UV$ ).
☉	Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $H_2O_2/UV$ ).
☉	Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $O_3/H_2O_2/UV$ ).
☉	Foto-Fenton ( $Fe_2^+/H_2O_2/UV$ ).
Energía procedente de ultrasonidos (US)	
☉	Ozonización y ultrasonidos ( $O_3/US$ ).
☉	Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ( $H_2O_2/US$ ).
Energía Eléctrica (la cual promueve las reacciones electroquímicas) (PEOA)	
☉	Oxidación electroquímica.
☉	Oxidación anódica.
☉	Electro-Fenton.
Procesos heterogéneos	
☉	Ozonización catalítica ( $O_3/Cat.$ ).
☉	Ozonización fotocatalítica ( $O_3/TiO_2/UV$ ).
☉	Fotocatálisis heterogénea ( $H_2O_2/TiO_2/UV$ ).

Los POA y los PEOA son procesos novedosos y muy eficientes, sin embargo presentan ventajas y desventajas como en la mayoría de los tratamientos que son utilizados para la degradación de contaminantes, en la Tabla 15 se describen algunas características de los mismos.

**Tabla 15.** Ventajas y desventajas de los POA y PEOA (Conagua, 2019).

Ventajas	Desventajas
<b>Ozonización en medio alcalino</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnología de reactores gas-líquido parcialmente conocida (aún continúan las investigaciones al respecto).</li> <li>• Flexibilidad para tratar distintos caudales y concentraciones.</li> <li>• Fácilmente automatizable.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja solubilidad del ozono en agua.</li> <li>• Posible formación de bromatos.</li> <li>• Costo de generación de ozono.</li> <li>• Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales.</li> </ul>
<b>Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math>) y (<math>O_3/H_2O_2/HO^-</math>)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevada eficiencia y velocidad de degradación.</li> <li>• Se utiliza para degradar casi toda la totalidad de los contaminantes.</li> <li>• Tecnología conocida y fácil automatización.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Al ozono alcalino se añade el costo del peróxido de hidrógeno.</li> </ul>
<b>Métodos ozono-ultravioleta (<math>O_3/UV</math>, <math>H_2O_2/UV</math> y <math>O_3/H_2O_2/UV</math>)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• La velocidad de oxidación puede ser muy alta.</li> <li>• Reduce el costo de los reactivos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El costo de la generación de radiación UV es elevado.</li> <li>• La eficacia de la radiación es baja.</li> <li>• La economía del proceso requiere que el compuesto a degradar absorba la radiación UV.</li> </ul>
<b>Peróxido de hidrógeno y catalizador (<math>H_2O_2/Fe_2^+</math>)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Método probado y con amplio desarrollo industrial.</li> <li>• Eficaz como pre-tratamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utiliza un catalizador homogéneo.</li> <li>• Se generan lodos de hidróxido de hierro.</li> <li>• El pH del medio debe ser controlado en un intervalo estrecho.</li> <li>• Los ácidos orgánicos pueden secuestrar el hierro, además si no se controla su concentración, el catalizador puede interactuar con los radicales <math>\cdot OH</math> inhibiendo su efecto.</li> </ul>
<b>Foto-Fenton (<math>Fe_2^+/H_2O_2/UV</math>)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduce la generación de lodos respecto al Fenton convencional.</li> <li>• La velocidad de reacción es alta, lo que reduce el tamaño del reactor.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja eficiencia de la radiación.</li> <li>• Necesidad de controlar estrechamente el pH.</li> </ul>

**Tabla 15.** Ventajas y desventajas de los POA y PEOA [Continuación] (Conagua, 2019).

Ventajas	Desventajas
<b>Oxidación avanzada con ultrasonidos (<math>O_3/US</math> y <math>H_2O_2/US</math>)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• No requiere radiación y reduce el costo de reactivos.</li> <li>• Puede combinarse con otros procesos de oxidación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es un proceso de intensivo requerimiento de energía.</li> <li>• Tecnología en sus primeras fases de desarrollo.</li> </ul>
<b>Métodos electroquímicos (oxidación electroquímica, electro-Fenton, PEOA)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejoran la eficacia de los procesos.</li> <li>• Evitan o reducen las necesidades de reactivos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Duración de los electrodos.</li> <li>• Costo elevado debido a la energía.</li> </ul>
<b>Ozonización catalítica (<math>O_3/Catalizador</math>)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilidad de separación de los productos.</li> <li>• Diseño de reactores bien conocido.</li> <li>• Mejora de la economía del ozono respecto a los sistemas homogéneos.</li> <li>• Nuevos materiales catalíticos en desarrollo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja solubilidad del ozono, que debe transferirse desde el gas.</li> <li>• Limitaciones a la transferencia de materia en un sistema trifásico.</li> </ul>
<b>Procesos fotocatalíticos (<math>O_3/TiO_2/UV</math> y <math>H_2O_2/TiO_2/UV</math>)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Posibilidad de utilización de una fuente de energía limpia.</li> <li>• Se puede combinar con otros procesos de oxidación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiencia reducida si no se utilizan otros reactivos.</li> <li>• Bajo rendimiento de la radiación.</li> <li>• Disponibilidad limitada de fotocatalizadores.</li> <li>• Limitaciones en la transferencia de materia.</li> </ul>

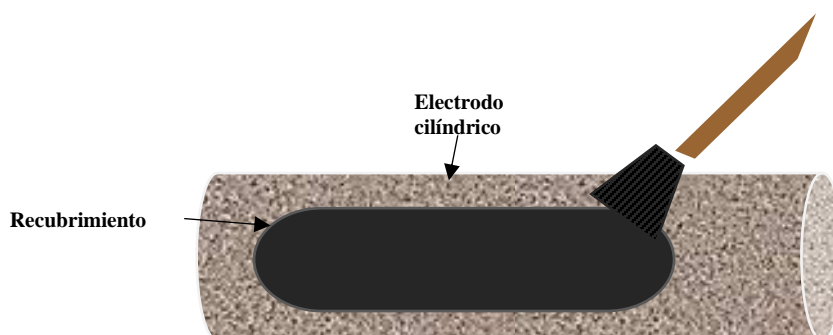
### 2.5.2. Oxidación electroquímica de AMX empleando electrodos modificados con óxidos de metales de transición.

Un electrodo es una superficie conductora de la carga eléctrica, que proporciona o atrae electrones hacia un medio, están constituidos por materiales que favorecen la conducción de la carga; como el titanio (Besra y Liu, 2007), aunque en ocasiones el titanio tiende a formar capas resistivas que son menos conductoras, se puede considerar una ventaja debido a que se estabiliza a potenciales de electrodo anódico. Los electrodos varían en el tamaño y el arreglo geométrico, para su elección en un proceso en específico.

Al hablar de electrodos modificados, se hace referencia al cambio que se realiza al electrodo, mediante un recubrimiento que se deposita sobre la superficie del mismo, con la finalidad de aumentar el control termodinámico y cinético a nivel interfacial, es decir: modular los sobrepotenciales de activación y corrientes de intercambio en el electrodo, favoreciendo la inhibición de ciertas reacciones electroquímicas, además de aumentar la resistencia mecánica del material, incrementar sus propiedades electrocatalíticas y mejorar la protección contra la corrosión, entre algunas otras ventajas, como el caso de los electrodos modificados con óxidos de metales de transición; estos óxidos son materiales catalíticos debido a que en su superficie ocurren reacciones de oxidación y reducción, presentando sitios activos, altamente estables y resistentes a la corrosión (Herrada, 2018).

Existen diferentes técnicas para modificar los electrodos empleados durante el tratamiento electroquímico para la degradación de AMX y crear recubrimientos que mejoren la eficiencia con la que trabajan dichos electrodos; entre ellas se encuentran la inmersión, goteo, sputtering, pintado y electroforesis, por mencionar algunos métodos (Herrada, 2018).

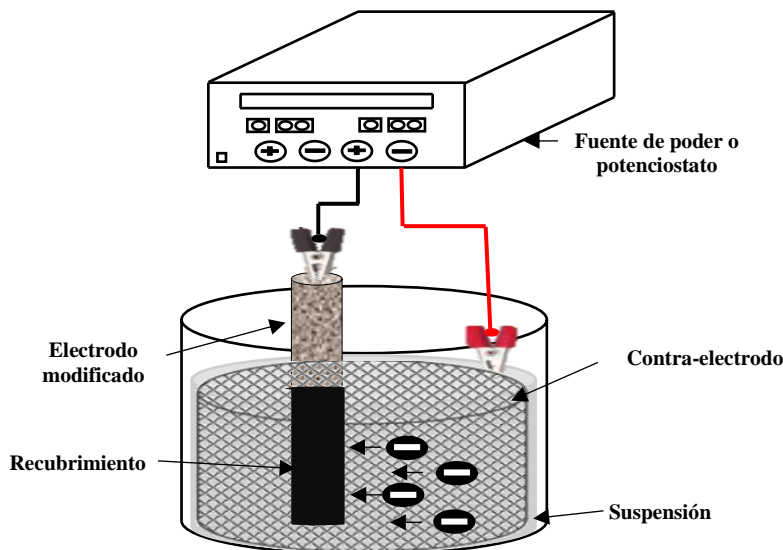
En el caso de la técnica de pintado, consiste en impregnar con una brocha el electrodo, con la solución en la cual se encuentran los iones que se desean depositar y corresponde a una técnica muy sencilla, que no requiere de la aplicación de la corriente eléctrica, no obstante, los resultados pueden no tener buena reproducibilidad, debido a que depende de la forma de pintado de quien lo realice, existiendo variación del grosor de la película sobre la superficie del electrodo como lo ejemplifica la Figura 6 (Herrada, 2018).



**Figura 6.** Representación de la técnica de pintado para la modificación de electrodos (Elaboración propia).

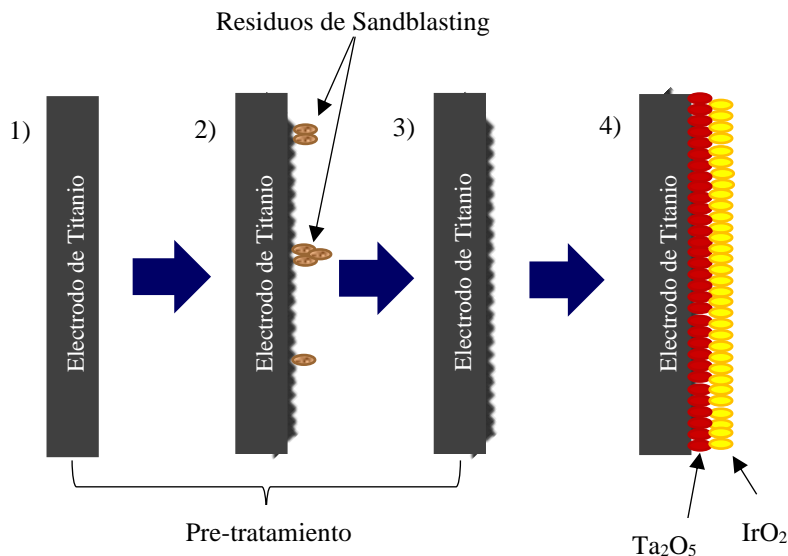


Por otra parte, la técnica de electroforesis, es un proceso electroquímico, en el cual, los electrodos se sumergen en una suspensión que contiene los compuestos que se depositarán sobre la superficie del electrodo al aplicar una corriente eléctrica, como se detalla en la Figura 7.



**Figura 7.** Representación de la electroforesis desarrollada en una celda electroquímica constituida por un ánodo (+) y un cátodo (-) sumergidos en una suspensión, donde se observa la migración hacia el ánodo (+) (Elaboración propia).

Tanto la técnica de pintado como de electroforesis se desarrollan cuando los electrodos son sometidos a un proceso de modificación propia del laboratorio, en donde se preparan las soluciones precursoras en una proporción electrocatalítica en particular para realizar la deposición de los óxidos de metales de transición sobre la superficie de los electrodos, la metodología general de modificación se muestra en la Figura 8. En este sentido, el recubrimiento de los electrodos involucra al  $Ta_2O_5$  como elemento estabilizador debido a que es estable química y electroquímicamente, posee buena conducción protónica y ayuda a contrarrestar la pasivación de los electrocatalizadores de Ir y Ru; es así como la combinación  $IrO_2-Ta_2O_5|Ti$  y  $RuO_2-Ta_2O_5|Ti$  en la modificación realizada, proporciona al electrodo mejores propiedades electrocatalíticas, mayor resistencia mecánica, protección contra la corrosión y aumento en el tiempo de vida útil del electrodo (Trasatti, 2000; Vercesi *et. al.*, 1991; Herrada *et. al.*, 2018).



**Figura 8.** Representación de la metodología general de modificación de los electrodos: (1) Electrodo (varilla) de Ti, (2) Electrodo de Ti con sandblasting, (3) Electrodo de Ti con enjuague de ácido oxálico al 40% y agua desionizada y (4) Electrodo  $IrO_2$ - $Ta_2O_5$ |Ti al finalizar la modificación electroforética o por pintado después del proceso térmico correspondiente (Adaptado de: Herrada *et. al.*, 2016).

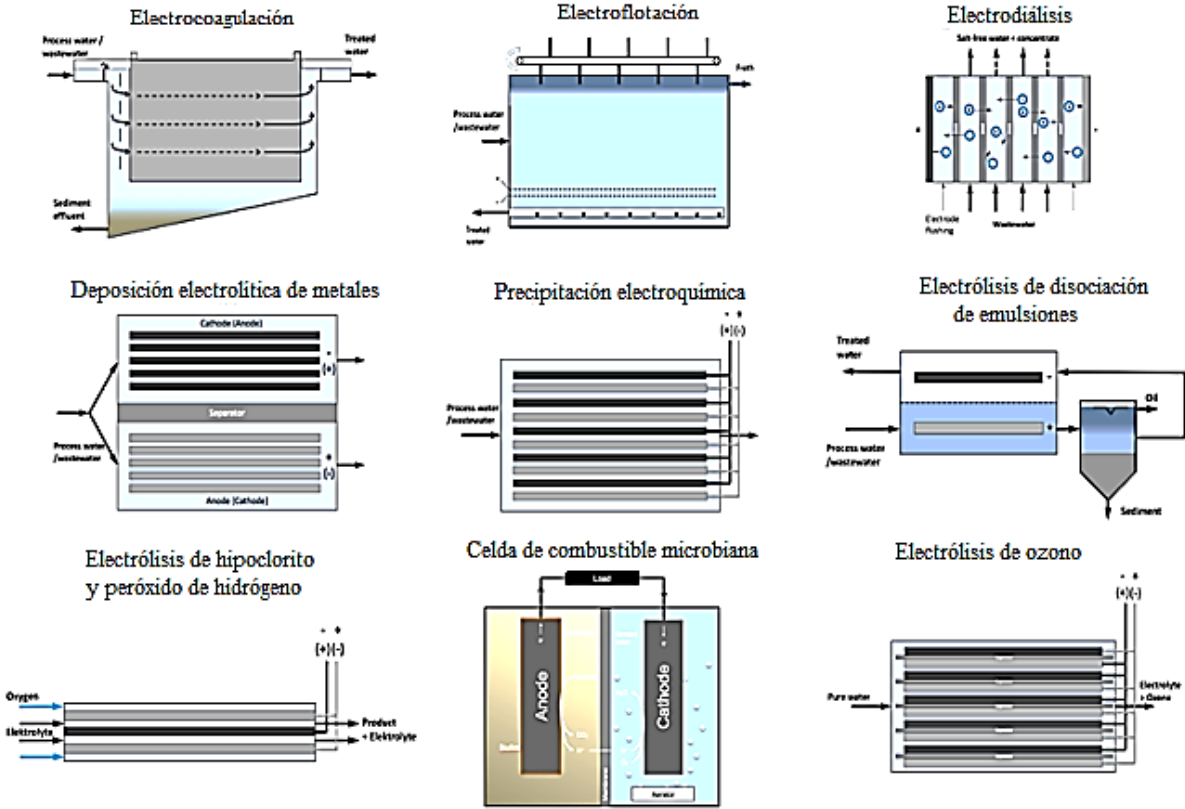
## 2.6. Reactores electroquímicos para el tratamiento de agua contaminada con fármacos.

Los reactores electroquímicos son equipos en los cuales se efectúa un proceso de transformación de la materia mediante reacciones electroquímicas. Para el caso específico de su empleo en el tratamiento de agua contaminada con CE, como los fármacos, involucra el diseño y configuración del reactor, con el fin de lograr un proceso eficiente, considerando factores importantes como: la simplicidad de diseño, la instalación y el mantenimiento, la distribución uniforme de la densidad de corriente y potencial, así como el transporte de masa, y el acoplamiento o la integración con otros equipos, conexiones o necesidades del proceso (Araujo, 2019).

Debido a lo anterior, el diseño y la configuración de los reactores electroquímicos deben ser planeados y estudiados rigurosamente considerando su aplicación en función de la composición y cantidad del agua residual a tratar, del objetivo de limpieza pretendido y de las sustancias o compuestos contaminantes a eliminar. En este sentido, el diseño, la configuración, el modo de funcionamiento de los reactores electroquímicos, los electrodos, el tipo de material del reactor,

su estructura y conexiones son variadas, por lo que deben ajustarse especialmente al tratamiento para el que serán empleados, con el fin de obtener un mayor rendimiento y eficiencia del proceso involucrado. El sistema electroquímico al interior del reactor consta de al menos dos electrodos (un ánodo y un cátodo) sumergidos en un medio electrolítico; en función de las caracterizaciones electroquímicas, el sistema se puede ampliar adicionalmente mediante electrodos de referencia, considerando que estos no participan en las reacciones objetivo (Muddemann, 2019).

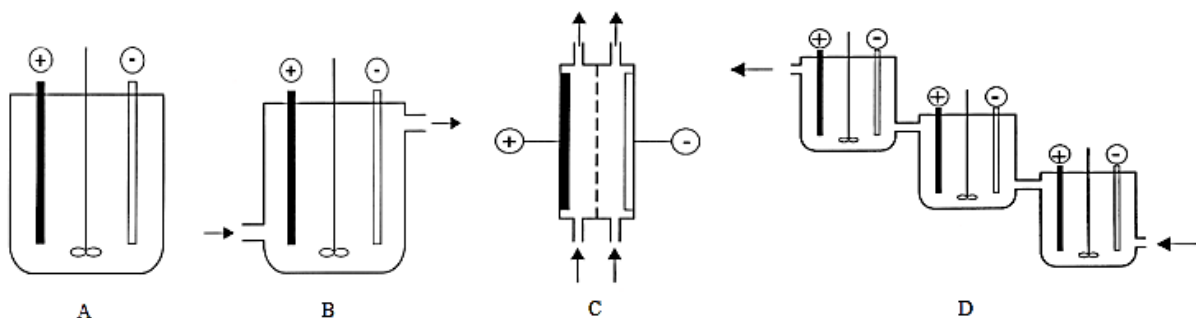
En cuanto a los electrodos de los reactores electroquímicos, convencionalmente se emplean diferentes disposiciones y geometrías como placas planas paralelas, discos, metales expandidos o forma de tubo o cilindro, esferas o cuerpos estructurados en 3D, por lo tanto, otro factor importante en el tratamiento del agua contaminada involucra el material y geometría de los electrodos. Además de los aspectos fundamentales ya mencionados del diseño de los reactores electroquímicos, como se muestra en la Figura 9, se debe tomar en cuenta qué tipo de proceso se efectuará, como: electrodiálisis, electroflotación, electrocoagulación, oxidación electroquímica, electro-Fenton, electrosorción, electrólisis con ozono, hipoclorito o peróxido de hidrógeno; además de las condiciones de operación a las cuales se efectúan dichos procesos, sin olvidar la densidad de corriente por aplicar (Muddemann, 2019).



**Figura 9.** Ejemplos de reactores de algunos procesos electroquímicos importantes para el tratamiento de diferentes aguas residuales (Muddemann, 2019).

Abordando en función de la OE, se utilizan electrodos que generan radicales hidroxilo a través de la oxidación del agua, los cuales requieren un potencial estándar elevado (2.8 V). Dependiendo del tipo de agua residual a tratar y los parámetros del proceso como la densidad de corriente aplicada, condiciones de flujo en el interior del reactor, tipo de materiales de los electrodos, resulta más sencillo degradar los contaminantes, teniendo como ventajas un alto rendimiento en la descontaminación del agua residual sin el requerimiento de sustancias químicas adicionales, sin embargo puede tener inicialmente elevados costos de inversión y operación e incluso generar intermediarios de reacción o subproductos que podrían ser significativamente más tóxicos que el agua residual inicial; como posibilidad para evitar los subproductos, es necesario que la OE de los compuestos orgánicos contaminantes se efectúe hasta la mineralización total ( $\text{CO}_2$  y agua), lo que requiere tiempo de electrólisis más prolongado; además existen más posibilidades como la combinación con otros procesos, ajuste en las condiciones de trabajo o incluso en el modo de operación en el reactor electroquímico de

tipo: funcionamiento por lotes, tanque de agitación continua, reactor tubular, tanque de agitación en cascada, como lo indica la Figura 10 (Muddemann, 2019).



**Figura 10.** Modos de operación de los reactores electroquímicos para el tratamiento de agua: por lotes (10 A), con agitación continua (10 B), tubular (10 C) y de agitación en cascada (10 D) (Muddemann, 2019).

### 2.6.1. Simulación CFD mediante COMSOL® multiphysics 5.0. de reactores electroquímicos.

La dinámica de fluidos computacional o fluidodinámica (CFD, por su acrónimo en inglés) consiste en el análisis numérico de sistemas y estructuras de datos para resolver y analizar problemas que involucran el flujo de fluidos, transferencia de calor y fenómenos asociados a las reacciones químicas por medio de simulación basada en computadora, las cuales se emplean para realizar los cálculos necesarios para simular la interacción de líquidos y gases, con superficies definidas mediante condiciones de contorno (López, 2018). El tipo de simulación CFD permite realizar ensayos del comportamiento de sistemas o procesos electroquímicos, como es el caso de los reactores electroquímicos, para compararlos con instalaciones o reactores reales, de tal forma que se puedan realizar inferencias respecto a las mejores condiciones de operación para ser aplicadas en el proceso real (Escudero, 2014).

Las ecuaciones que rigen el flujo de fluido tienen origen en la mecánica de fluidos y pueden ser resueltas mediante diferentes métodos numéricos. Una vez que se dispone de las condiciones de frontera bien definidas y una malla adecuada en toda la extensión del modelo, los códigos computacionales implementados resuelven las ecuaciones del movimiento: conservación de la cantidad de movimiento o Navier Stokes (Ec. 1) y conservación de la masa o continuidad (Ec. 2). Para la simulación de las dos configuraciones de reactores seleccionadas (flujo cruzado con

electrodos circulares o discos y flujo paralelo con electrodos cilíndricos o concéntricos) se realizó el estudio de flujo en régimen laminar, resolviendo las ecuaciones de movimiento ya mencionadas, en las cuales se considera la viscosidad ( $\mu$ ), presión ( $p$ ) y densidad del fluido ( $\rho$ ) aplicadas en el vector de velocidad ( $\mathbf{u}$ ) (Escudero, 2014).

$$(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u} = \nabla \left[ -\frac{1}{\rho}pI + \mu(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u})^T \right] \quad (Ec. 1)$$

$$-\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (Ec. 2)$$

La simulación CFD permite la selección de diseños de reactores electroquímicos, para elegir configuraciones que maximicen los parámetros de control y de esta forma construir prototipos reales para su escalamiento (Hernández y Sánchez, 2013).

Para efectuar la simulación CFD se requiere de software especializado en el estudio de fenómenos con aplicación física y de ingeniería, mediante modelos matemáticos; tal es el caso de COMSOL® Multiphysics 5.0 que corresponde a un software de modelado y simulación, para el análisis de fenómenos de ingeniería como: transferencia de calor, movimiento de fluidos, electromagnetismo y mecánica estructural, soportando la integración de problemas de diferentes campos - Multifísica. La herramienta COMSOL® está destinada a la resolución de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, utilizando el método de los elementos finitos, de tal manera que es posible la introducción de las ecuaciones que describen un modelo, además incorpora un gran número de sistemas físicos predeterminados con sus ecuaciones, junto con librerías que poseen una buena cantidad de propiedades físicas relevantes, permitiendo la utilización simultánea de diferentes modelos, dando lugar a una resolución multifísica de un mismo problema (Torres y Grau, 2007).

Por lo anterior, COMSOL® es una herramienta computacional de mucha utilidad aplicable en una amplia variedad de áreas para el modelado y simulación de fenómenos que describen un proceso particular, contribuyendo con la toma de decisiones, simplificando el desarrollo de aplicaciones y optimizando el tiempo y esfuerzo.

### 2.6.2. Modelado de reactores electroquímicos.

En el área de ingeniería electroquímica como parte del diseño y configuración de reactores electroquímicos se emplean modelos matemáticos que describen el comportamiento de los reactores considerando la hidrodinámica, el transporte de masa y de transferencia de carga como elementos primarios de modelado y algunos otros elementos secundarios como la distribución de corriente y potencial; con lo cual se busca encontrar el mejor diseño de reactor y la optimización de este.

Con el modelado de los reactores es posible predecir su comportamiento, encontrar los parámetros que maximizan su eficiencia y rendimiento, disminuyendo los costos y tiempos de experimentación (Rivera, 2012).

Como parte de los fenómenos de transporte involucrados en el modelado y simulación de las configuraciones de los reactores electroquímicos se considera el número de Reynolds, como número adimensional que contempla la transferencia de masa y el régimen de flujo-fluido, en estado laminar y turbulento, que son parte de los datos indispensables para el modelado y simulación de los reactores:

- **Número de Reynolds (Re):** relaciona las fuerza de inercia o llamadas de convección forzada y las fuerzas viscosas, con la finalidad de predecir si una condición de flujo será laminar o turbulenta, caracterizando de esta manera el movimiento de un fluido y se denota mediante la siguiente ecuación (Ec 3):

$$Re = \frac{Vd_e}{\vartheta} \quad (Ec. 3)$$

Donde  $V$  es la velocidad promedio de flujo,  $d_e$  es el diámetro equivalente del reactor y  $\vartheta$  es la viscosidad cinemática del fluido. El número de Reynolds posee un flujo laminar y uno turbulento:

- **Flujo laminar:** corresponde al movimiento de un fluido, cuando es ordenado y suave; es típico de los fluidos que tienen velocidades bajas o viscosidades altas, contempla un número de Re que no sobrepase los 2300 Re.

- c **Flujo turbulento:** es el movimiento de un fluido que se da de manera desordenada, formando pequeños vórtices o remolinos, es característico de fluidos de baja viscosidad, velocidad alta o de gran caudal, considera números de Re mayores a 4000 Re.

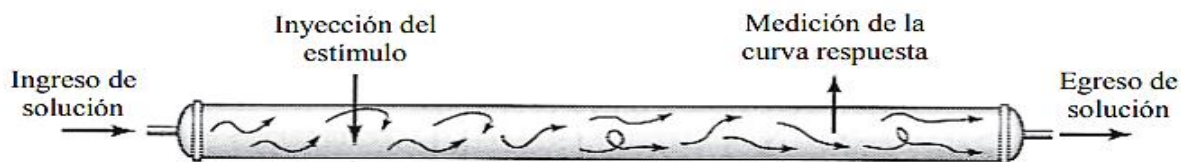
Para números de Reynolds considerados entre 2300 y 4000 Re, se comprende el régimen transitorio (Lizcano y Romero, 2014).

### 2.6.3. Caracterización hidrodinámica del reactor electroquímico.

La distribución del tiempo de residencia (DTR) describe el tiempo que un elemento de fluido puede pasar dentro de un reactor, debido a esto, la relevancia que posee es que permite caracterizar el mezclado y el flujo dentro de un reactor, que resulta de utilidad en la solución de problemas como la detección de cortocircuitos en reactores existentes y otros efectos de no idealidad en reactores reales, además de estimar la eficiencia de las reacciones involucradas en el interior del reactor y contribuir con el diseño de futuros reactores (Cano, 2014).

Es así como, el estudio mediante trazadores para la determinación de las curvas de distribución de tiempos de residencia (DTR), es uno de los métodos más sencillos y exitosos que se utilizan para evaluar el comportamiento hidrodinámico de los reactores, es decir el comportamiento de un fluido en el interior de un reactor (Alatorre, 2007).

El estudio DTR corresponde a un método de estímulo respuesta como se muestra en la Figura 11, el cual consiste en introducir un estímulo a la entrada del reactor para observar la respuesta a la salida; lo que representa el comportamiento hidráulico del fluido. De manera convencional el estímulo es una inyección de trazador en el fluido de ingreso al reactor, mientras que la respuesta es la variación temporal de la concentración a la salida del reactor electroquímico, en donde el trazador es detectado y cuantificado (Morgan, 1997).



**Figura 11.** Representación del estudio DTR (método estímulo respuesta del trazador) (Colli, 2013).



Existen ciertos trazadores que han sido utilizados para caracterizar el comportamiento hidrodinámico de los reactores electroquímicos. Considerando las condiciones de operación de un reactor, la sustancia a emplearse debe poseer las siguientes características:

- Que no genere una perturbación, es decir, debe ser una sustancia inerte o no reactiva, en el flujo en estudio.
- Buena estabilidad en el medio de análisis.
- Completamente soluble al incorporarlo al fluido que circula por el reactor.
- No debe adsorberse sobre las paredes o alguna otra superficie del reactor.
- Estabilidad bajo las condiciones de operación del experimento y en función del tiempo.
- Baja viscosidad detectable mediante una respuesta lineal precisa y exacta en relación con el tiempo, dentro de un intervalo de concentración aceptable, con base a las condiciones del experimento.

De tal manera, que el trazador al cumplir con las características anteriores, su comportamiento sea adecuado y refleje también el comportamiento del fluido a través del reactor (Morgan, 1997).

Entre las sustancias empleadas como trazadores en estudios de trazado se encuentran: el cloruro de sodio (NaCl), permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), cloruro de litio (LiCl), rodamina WT (C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), rojo Congo (C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>), gas hexafluoruro (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) y potasio (K).

Los trazadores al tener peso molecular y características químicas diferentes al agua ocasionan que el comportamiento hidrodinámico del fluido en el reactor varíe con respecto al deseado. Debido a esto, la selección del trazador está en función de las características del sistema en estudio y a las condiciones de operación de este, por lo tanto, los datos obtenidos están referenciados respecto al tipo de trazador y a las condiciones de operación (velocidad de flujo, dimensión y volumen del reactor y temperatura del fluido) (Fogler, 2001).

Una vez seleccionado el trazador, se debe realizar la inyección de la sustancia inerte en el reactor en el instante  $t = 0$ , midiendo su concentración en el flujo o corriente del fluido en función del tiempo; todo esto mediante la relación con alguna propiedad física relacionada, como el caso de la conductividad eléctrica; tal es el caso del NaCl, donde se detecta mediante la medición de la

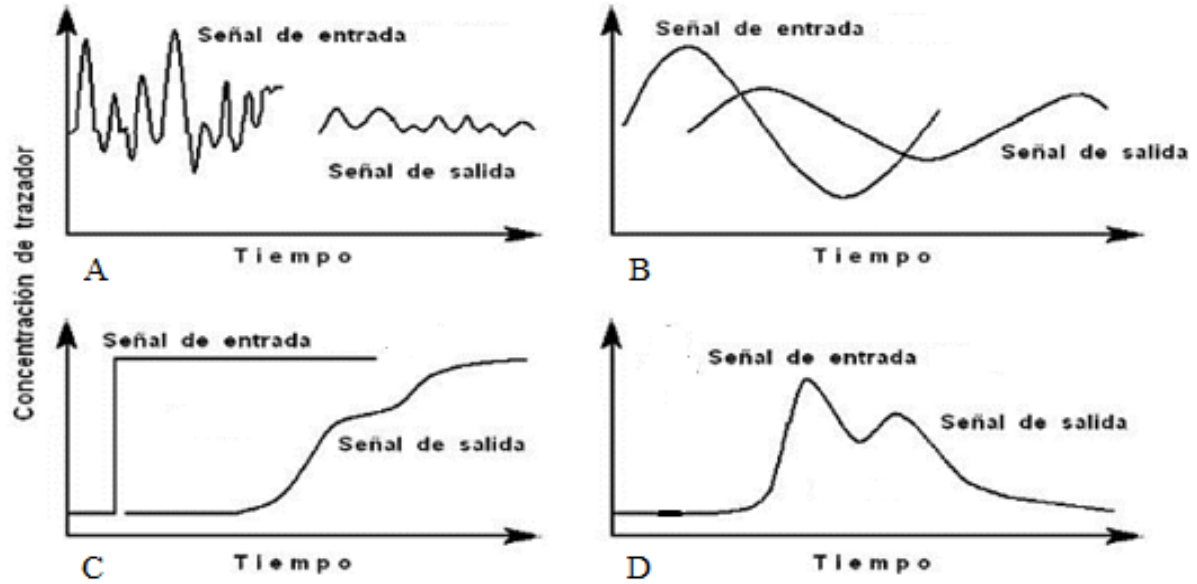
conductividad eléctrica, requiriendo una temperatura constante durante la experimentación (Metcalf y Eddy, 2003).

El interés respecto a obtener una adecuada distribución del fluido en el interior del reactor radica en la relación directa con el mejoramiento en otros parámetros del reactor, como ejemplo en mejorar el contacto de las especies reactantes involucradas en las reacciones homogéneas y heterogéneas (Reyes *et. al.*, 2013). La distribución del potencial y corriente está asociada al arreglo de los electrodos y al consumo de energía, aunque sí hay efectos de la hidrodinámica cuando en ciertos procesos existen sobrepotenciales de concentración.

Al efectuar estudios de trazado, se emplean un conjunto de métodos experimentales como se muestra en la Figura 12, que se engloban bajo el nombre de estímulo-respuesta, se caracterizan debido a que, en este tipo de métodos, el estímulo corresponde a la inyección de un trazador al sistema en estudio y la respuesta es el comportamiento en función del tiempo que presenta el trazador cuando sale del sistema (Alatorre, 2007).

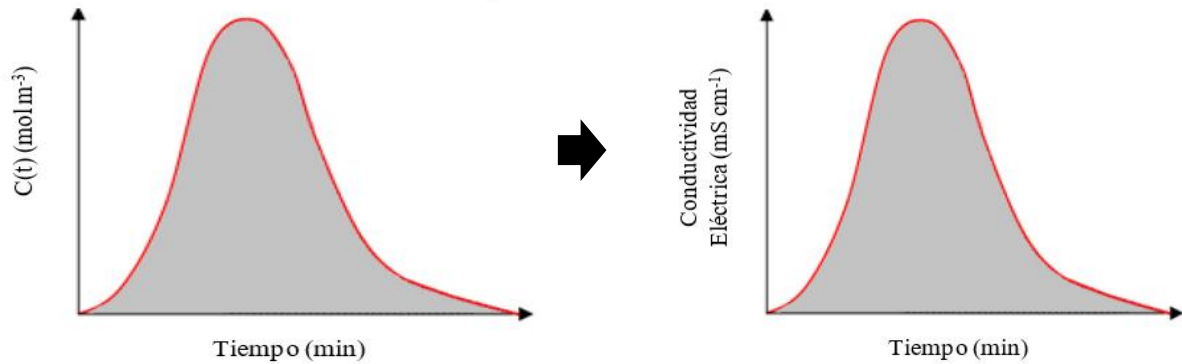
El tipo de estudio de trazado se encuentra relacionado con la forma en la que se realiza la inyección del trazador, que corresponde a la señal de entrada al sistema; si la inyección es de tipo arbitraria (al azar, Figura 12 A), si la señal de entrada es de forma cíclica (Figura 12 B), si se realiza en forma continua durante todo el periodo de estudio corresponde a una inyección tipo escalón (Figura 12 C) o si es una inyección en un lapso corto respecto al tiempo de retención hidráulico es una inyección tipo pulso o impulso (Figura 12 D) (Levenspiel, 1972).

La selección del método está en función respecto al gráfico que se pretende obtener, debido a que todos los métodos mencionados corresponden a métodos de estímulo-respuesta.



**Figura 12.** Métodos estímulo-respuesta utilizados para el estudio de trazado en reactores: (12 A) la señal de entrada o inyección es arbitraria (al azar); (12 B) la señal de entrada es de forma cíclica; (12 C) la señal de entrada es continua durante todo el estudio (forma de escalón) o (12 D) la señal de entrada se realiza en un lapso corto respecto al tiempo de retención hidráulico (impulso). (Levenspiel, 1972, Alatorre FA. 2007).

Los distintos elementos del fluido al transcurrir al interior del reactor tardan tiempos diferentes en pasar dicha travesía (canalizaciones y/o recirculaciones); la distribución de estos mismos tiempos en el flujo del fluido que sale del reactor se le denomina distribución de la edad del fluido a la salida, curva E o DTR y en inglés RTD (Residence Time Distribution); es decir, corresponde a una función que describe la distribución de los tiempos de residencia de un fluido que fluye a través de un reactor. Se inicia con un gráfico de concentración que se origina cuando se grafica el cambio de la concentración a través del tiempo al realizar la inyección del trazador en el interior del reactor, en donde dicha concentración está asociada a una propiedad medible, como el caso de la conductividad eléctrica; en la Figura 13 se muestra el gráfico considerando la variación de la concentración a través del tiempo.

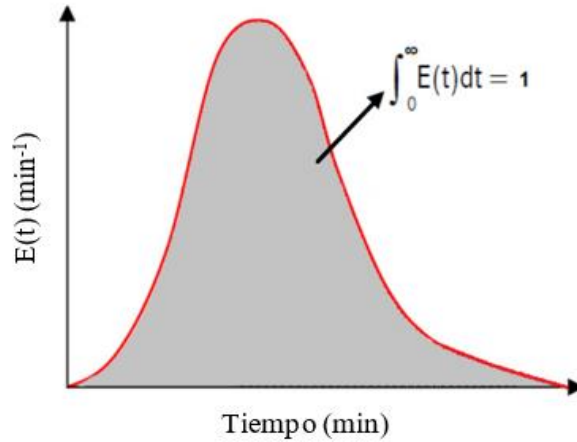


**Figura 13.** Curva de concentración representativa que se asocia a una propiedad medible, como puede ser la conductividad eléctrica.

En muchas ocasiones le antecede a la DTR la palabra función, denominándola como función de distribución de tiempos de residencia, se denota como (DTR),  $E(t)$ , debido a que describe o mide de forma cuantitativa el tiempo que han pasado en el reactor o que permanecen dentro del mismo, los elementos de un fluido (Fogler, 2001). Convencionalmente el gráfico de concentración se normaliza y se obtiene la curva DTR que se representa de tal forma que el área bajo la curva corresponda a la unidad (Ec. 4):

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (\text{Ec. 4})$$

La expresión anterior representa la normalización de la distribución, como se muestra en la Figura 14, que corresponde a la distribución normalizada; en este sentido, la curva DTR representa la distribución que debe tenerse en cuenta en el flujo no ideal.



**Figura 14.** Curva de Distribución de Tiempo de Residencia (DTR) (Scott Fogler, 2008).

La fracción de flujo a la salida en la que el tiempo de un elemento de fluido ha permanecido en el reactor, se encuentra comprendida entre  $t$  y  $t_1$  y corresponde a la siguiente ecuación (Ec. 5):

$$\int_t^{t_1} E dt \tag{Ec. 5}$$

La fracción con un tiempo inferior a  $t_1$  es la siguiente expresión en la siguiente ecuación (Ec. 6):

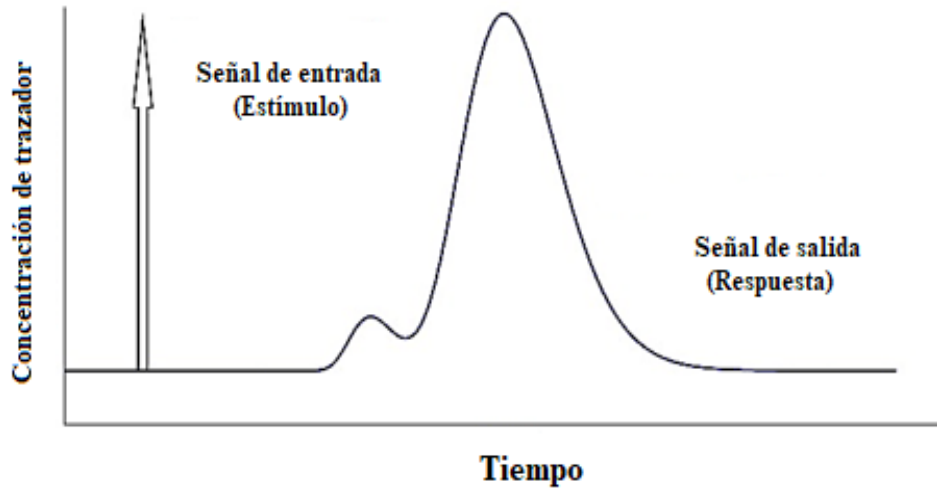
$$\int_0^{t_1} E dt \tag{Ec. 6}$$

Por lo que la fracción de flujo con un tiempo superior a  $t_1$  se representa en la siguiente ecuación (Ec. 7):

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 - \int_0^{t_1} E dt \tag{Ec. 7}$$

Considerando el método experimental “señal de entrada en impulso o de pulso”, que fue el método empleado para la caracterización de los diferentes flujos en estudio de la presente investigación; cuando el flujo de fluido entra al interior del reactor, aún no contiene trazador alguno, de tal manera que en el instante  $t = 0$  se le impone un impulso catalogado como trazador realizado en el menor tiempo posible; que corresponde a la señal trazadora en determinada cantidad (solución concentrada) que se inyecta de manera instantánea y/o repentina en una sola

ocasión en el flujo de alimentación del reactor. (Levenspiel, 1972), como se ilustra en la Figura 15.



**Figura 15.** Señal característica a la salida del reactor, denominada curva de concentración (Frías, 2004).

Para efectuar esta normalización se divide la concentración de salida a un tiempo  $t$  entre  $A$ , donde  $A$  corresponde al área bajo la curva concentración-tiempo, de tal manera que se tiene la siguiente expresión (Ec.8):

$$\int_0^{\infty} C dt = \int_0^{\infty} \frac{C}{A} dt = 1 \quad (\text{Ec. 8})$$

Catalogando  $A$ , como se muestra en la siguiente ecuación (Ec.9):

$$A = \int_0^{\infty} C dt \quad (\text{Ec. 9})$$

#### 2.6.4. Caracterización del transporte de masa en reactores electroquímicos.

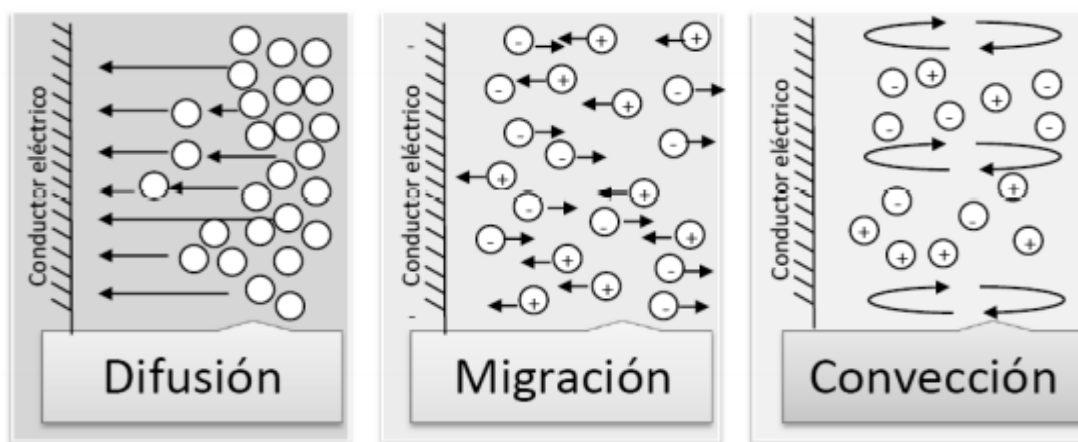
El transporte de masa es el movimiento de un componente en una mezcla, dentro de una misma fase o de una fase a otra, debido a un desplazamiento del equilibrio; por lo tanto, es importante determinar los coeficientes que la gobiernan, debido a que de forma frecuente, la velocidad de la reacción depende total o parcialmente de la transferencia de masa.

Al efectuarse una reacción electroquímica sobre un electrodo, se consumen los compuestos electroactivos que están sobre su superficie, de tal forma que el proceso de reacción se pudiera detener si no intervienen fenómenos de transporte encargados de reponer la materia que es consumida. El transporte de masa se acerca a la superficie del electrodo de tres formas (Figura 16, Toelzer et. al., 2012):

**Difusión:** corresponde al movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de potencial químico, como el caso de un gradiente de concentración. La reacción electroquímica produce una variación de la concentración de las especies electrolizadas en la superficie o proximidades del electrodo, ocasionando el movimiento de dichas especies desde zonas más concentradas a zonas menos concentradas; esta forma de transporte se presenta en todo proceso electroquímico.

**Migración:** se efectúa por el movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico, de tal manera que impacta a las especies iónicas en disolución, ocasionando el desplazamiento de aniones y cationes hacia el electrodo positivo y negativo respectivamente.

**Convección:** consiste en el desplazamiento de las especies bajo el efecto de la agitación o cualquier otra forma de transporte hidrodinámico, como la diferencia de densidad, de temperatura, choques y vibraciones.



**Figura 16.** Representación de los mecanismos de transporte de masa que se efectúan en los electrodos (Baeza y García, 2011).

El movimiento de las especies electroactivas, hacia y fuera de la superficie del electrodo es parte de los procesos electroquímicos. Convencionalmente, el balance del transporte de masa de las especies cargadas, se encuentra en función de la siguiente ecuación (Ec. 10):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \cdot \nabla c_i + z_i F \nabla \cdot (u_{mi} C_i \nabla \Phi) + D_i \nabla C_i \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde  $c_i$  es la concentración de la especie,  $z_i$  el número de electrones que se transfieren en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday,  $u_{mi}$  la movilidad iónica,  $\Phi$  el potencial eléctrico y  $D_i$  el coeficiente de difusión.

La ecuación del transporte de masa, está conformada por tres términos, el primero ( $-u \cdot \nabla c_i$ ) representa el transporte iónico por convección, describiendo el movimiento de especies debido al movimiento del fluido en el seno de la solución; el segundo término ( $z_i F \nabla \cdot (u_{mi} C_i \nabla \Phi)$ ) corresponde a la migración de especies cargadas debido al campo eléctrico y el tercer término ( $D_i \nabla C_i$ ) caracteriza el movimiento de la especie por difusión molecular.

El segundo término se puede despreciar considerando que la especie electroactiva se presenta en elevada concentración, además del electrolito soporte en solución, disminuyendo el efecto del campo eléctrico, simplificando la expresión (Ec. 11):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = u \cdot \nabla c_i + D_i \nabla C_i \quad (\text{Ec. 11})$$

El término por convección representa el movimiento de una especie bajo un gradiente de velocidad debido a fuerzas mecánicas; la convección puede ser forzada o natural; es forzada cuando se realiza por medio de agitación, bombeo o aspiración y de manera general, por medios mecánicos que aporten energía en forma de movimiento al sistema; o convección natural cuando el movimiento del flujo se genera por la diferencia de densidad entre dos puntos o por diferencia de temperatura (Colli y Bisang 2013).

Una velocidad de transporte de masa, considerando que sea elevada y uniforme, desde la especie electroactiva hacia la superficie electródica, es importante en varios aspectos del comportamiento del reactor electroquímico, dentro de los cuales se encuentra el relacionado con la densidad y/o intensidad de corriente uniforme sobre la superficie del electrodo que minimiza



las reacciones secundarias, manteniendo la eficiencia en la corriente aplicada y el rendimiento en materia; es posible alcanzar este comportamiento cuando el régimen de transporte de masa es uniforme sobre toda la superficie del electrodo.

El método empleado para el análisis del transporte de masa, consiste en determinar la intensidad de corriente límite a partir de la curva de polarización; la cual se obtiene imponiendo un potencial y aumentandolo de forma progresiva, registrando los valores de corriente obtenidos. Al incrementar la velocidad de la reacción electroquímica, llega el momento en el que la velocidad de reacción es superior a la del transporte de masa, de tal manera que limitará el transporte de masa y la intensidad de corriente se mantiene constante aunque el potencial esté variando (Marsden, 2016).

La determinación de la intensidad de corriente límite mediante la técnica del par redox ferrocianuro de potasio ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) y ferricianuro de potasio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ), que corresponde a una técnica sencilla y rápida, debido a que se tiene la facilidad de controlar el potencial eléctrico aplicado, y la corriente se mide casi al mismo tiempo en el que se aplica el potencial (Colli, 2013). Esta metodología se fundamenta en que se efectúa una reacción electroquímica a la mayor velocidad de reacción posible, dominada por el transporte de masa, si se habla de la velocidad de reacción  $r_1$ , está controlada únicamente por la cinética de la reacción electroquímica mediante la expresión (Ec.12):

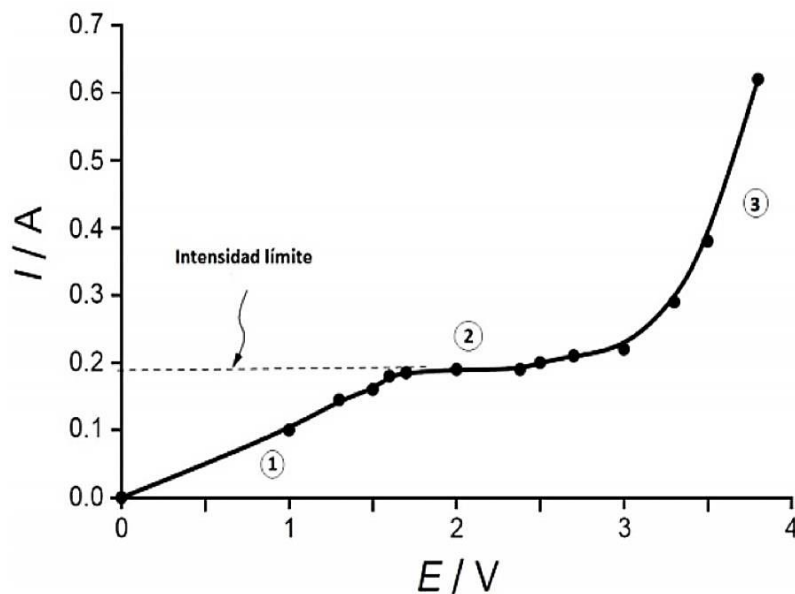
$$r_1 = \frac{I}{A_e n F} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde  $I$  es la intensidad de corriente en amperios,  $A_e$  es el área del electrodo en  $m^2$ ,  $n$  el número de electrones que abarca la reacción y  $F$  la constante de Faraday en  $C \text{ mol}^{-1}$ .

La curva se obtiene aumentando de forma progresiva el potencial y registrando los valores de intensidad de corriente obtenidos, dando lugar a una representación que permite obtener la intensidad límite. En la Figura 17 es posible apreciar tres zonas de caracterización al comportamiento experimental, la primera, que posee un comportamiento lineal a partir de cero, que corresponde a la reacción de óxido-reducción del par redox ferrocianuro-ferricianuro controlada por la cinética de la reacción electroquímica; la segunda, una meseta, obtenida al alcanzar la intensidad límite correspondiente al transporte de masa; y la tercera, corresponde a

la tendencia exponencial que se relaciona con la reacción de oxidación del medio (Marsden, 2016).

Por lo tanto, en este tipo de experimento, se debe graficar la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, para los diferentes flujos en experimentación y obtener la curva de polarización representativa.



**Figura 17.** Representación de la curva de polarización del sistema redox en estudio (Marsden, 2016).

### 2.6.5. Distribución de corriente y potencial en reactores electroquímicos.

Abordando acerca de los parámetros relevantes en la caracterización de los reactores electroquímicos, la distribución de corriente y de potencial, corresponden a parámetros también relevantes al igual que la hidrodinámica y el transporte de masa, que proporcionan información acerca del posible comportamiento de los reactores y electrodos al aplicar un potencial determinado (Perez *et. al.* 1997); de tal manera que se facilite la toma de decisiones para la selección de reactores electroquímicos con diferente configuración al considerar una distribución uniforme del potencial aplicado sobre toda la superficie del electrodo.

La distribución de corriente y potencial está asociada con la selectividad de las reacciones electroquímicas y con la eficiencia de corriente; debido a que se encuentran influenciados por

los cambios de concentración en el reactor ( $\Delta C$ ), que a su vez, depende de los fenómenos hidrodinámicos, velocidad de reacción y eficiencia en el transporte de masa (Monteverde, 2010).

La importancia del estudio para la determinación de la distribución de corriente y potencial a lo largo del electrodo permite asegurar que el proceso de interés, el cual corresponde a la degradación electroquímica de AMX; se lleve a cabo en toda la superficie electroactiva del electrodo modificado.

La distribución de corriente y potencial son procesos interdependientes entre sí, que poseen cambios al variar algunos de ellos (Cruz-Díaz *et. al.* 2012).

Los reactores electroquímicos presentan distribuciones no uniformes de potencial y densidad de corriente sobre la superficie al considerar de forma general la dimensión de los electrodos, no obstante, los electrodos son finitos, lo que favorece a que las caídas de potencial en el electrodo sean despreciables y se tengan menos dificultades asociadas a una distribución no uniforme de potencial (López, 2018). En este sentido, considerando la distribución de potencial y corriente, se pueden presentar algunos problemas incluidos en tres categorías diferentes de complejidad creciente:

**A)** La distribución de corriente primaria se efectúa en ausencia de reacción en el electrodo, pasando por alto el exceso de potencial, es decir, se considera que la superficie del electrodo no es polarizada y no existen gradientes de concentración, la distribución de corriente primaria viene dada por la siguiente ecuación de Laplace (Ec.13):

$$\Delta^2 E_s = 0 \quad (\text{Ec. 13})$$

En dicha ecuación  $E_s$  corresponde al potencial en la solución; la solución matemática se encuentra en función de las condiciones de frontera gobernadas por la geometría del reactor.

**B)** Cuando ocurre una reacción electroquímica, la superficie del electrodo no puede ser ya considerada como límite equipotencial y se debe superar la sobretensión de activación para originar una reacción adicional. El cambio en el potencial del electrodo (la pendiente de la curva de potencial de electrodo/densidad de corriente se vuelve significativa) necesario para inducir un mayor flujo de corriente da lugar a una distribución secundaria de la corriente.

C) Cuando la diferencia de potencial provoca cambios de concentración significativos de forma que el transporte de masa limita el flujo de corriente, se produce la distribución de corriente terciaria (López, 2018).

El desarrollo de reactores electroquímicos considerando la distribución de corriente y potencial primarios, toma en cuenta la optimización de los mismos mediante su diseño convencional, sin embargo cuando se trata de aplicaciones ambientales existe poca información posiblemente debido a la diversidad en la composición del agua residual a tratar.

En la distribución primaria de potencial y corriente es indispensable considerar las reacciones que se llevan a cabo en la superficie de los electrodos (Lacroix *et. al.* 2014). Las reacciones sobre los electrodos son heterogéneas por naturaleza, para favorecer a que el proceso sea más eficiente se requiere de:

- Transporte intensivo de las especies involucradas.
- Distribución homogénea de transferencia de masa.
- Distribución homogénea del potencial.
- Uso de materiales de electrodo con propiedades electrocatalíticas adecuadas.

La distribución primaria en relación con la densidad de corriente, en la simulación es determinada de acuerdo a la ley de Ohm (Ec.14):

$$j = -k\nabla\phi \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde  $k$  es la conductividad del electrolito. La distribución de potencial en el electrolito se describe por la ecuación de Laplace (15):

$$\nabla^2\phi = 0 \quad (\text{Ec. 15})$$

Para una distribución de corriente primaria, las condiciones de frontera a lo largo del ánodo, cátodo y las paredes aislantes, le corresponden las siguientes ecuaciones 16, 17 y 18, respectivamente:

$$\phi = \phi_a \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\phi = \phi_c \quad (\text{Ec. 17})$$

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde  $\phi_a$  y  $\phi_c$  son los potenciales de superficie del ánodo y cátodo y  $\xi$  es la normal a la superficie del cátodo (Low *et. al.* 2007).

### 3. ANTECEDENTES.

#### 3.1. POA y PEOA para la degradación de fármacos presentes en aguas residuales.

Los POA y los PEOA son procesos fisicoquímicos y electroquímicos respectivamente que se desarrollan a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales y que producen cambios en la composición y estructura química de los agentes contaminantes de forma muy activa, debido a la generación de especies como los radicales hidroxilos  $\cdot\text{OH}$  y otras especies oxidantes como los radicales  $\cdot\text{OOH}$ ,  $\cdot\text{SO}_4^{-2}$ , etc.; especie que presenta un elevado potencial de oxidación (2.8 V), capaz de mineralizar totalmente los contaminantes orgánicos a  $\text{CO}_2$ .

El desarrollo de este tipo de procesos y su optimización para mejorar la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos se ha convertido en un tema de gran interés. Además, los POA dentro de los cuales están incluidos los PEOA pueden desarrollarse solos o acoplados a otros procesos físicos, químicos y biológicos para aumentar la degradabilidad y disminuir la toxicidad del agua, y así mejorar la eficiencia del tratamiento. Los POA consisten en un grupo de tecnologías en las que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo, y que se diferencian entre sí en la forma en la que se genera dicho radical (Rodríguez y Barrera, 2020).

La oxidación electroquímica es el proceso utilizado para la degradación de AMX en medio acuoso y se denota como OE, la cual corresponde a uno de los procesos de tratamiento de las aguas residuales y se encuentra dentro de la clasificación de los PEOA. La finalidad de la OE es degradar a los COP; esta clasificación está en función de la nula biodegradabilidad de los compuestos orgánicos, dentro de los cuales se encuentran los fármacos como la AMX, los cuales no son degradados por métodos de tratamiento convencional basados en procesos físicos, químicos y biológicos. A su vez, los fármacos forman parte de los CE, los cuales son compuestos que no son regulados bajo alguna normatividad oficial y por lo tanto, tampoco son monitoreados ambientalmente, debido a que los CE no eran considerados en la planificación de los procesos de remoción de contaminantes en el agua, sino hasta hace algunos años que son objeto de estudio.

La OE como parte de los PEOA elimina contaminantes orgánicos, inorgánicos y organometálicos hasta alcanzar la mineralización total o convertirlos en productos que sean menos nocivos para la salud humana y el medio acuático; lo que es posible, debido a la generación de radicales hidroxilo y otros agentes fuertemente oxidantes generados a partir de la electrólisis del agua (oxidación del agua) sobre la superficie del electrodo. En la OE y en la mayoría de los POA el radical  $\cdot\text{OH}$  es el oxidante primario, el cual se caracteriza por ser potencialmente reactivo y no selectivo, degrada la mayoría de los contaminantes presentes en solución, contribuyendo con la disminución de los parámetros y los límites permisibles de la normatividad oficial (Chiva *et. al.*, 2017).

Los POA y los PEOA como la OE, han sido aplicados en el tratamiento de aguas para eliminar diferentes agentes contaminantes, de forma especial aquellos CE que se mantienen aún después del tratamiento convencional del agua residual. A continuación, se muestran diferentes técnicas que forman parte de los POA y PEOA para degradar distintos fármacos reportados en la literatura. En las Tablas 16 y 17 se presentan los estudios realizados para la remoción de fármacos donde se destaca el uso del  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , UV y ultrasonido y la OE (Quesada, 2009; Rodríguez, 2013).

**Tabla 16.** Uso de los POA y OE para la degradación de fármacos presentes en aguas residuales (Quesada, 2009).

Proceso	Fármaco
<b>O<sub>3</sub>.</b>	Amoxicilina, lincomicina, penicilina, procaína y progesterona.
<b>UV.</b>	Diclofenaco, sulfametoxazol, iopromida y 17 $\alpha$ -ethinilestradiol.
<b>Ultrasonido.</b>	Ambroxol, ibuprofeno, 17 $\alpha$ estradiol, 17 $\beta$ estradiol, estrona, equilin, etinil estradiol, gestodene, norgestrel, levonorgestrel. 17 $\alpha$ estradiol, 17 $\beta$ estradiol, estrona, estriol, 17 $\alpha$ etinil estradiol, equilin, 17 $\alpha$ dihidroequilin y norgestrel.
<b>Ultrasonido acoplado a TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>.</b>	Diclofenaco.
<b>O<sub>3</sub> en presencia de carbón activado.</b>	Benzotiazol.
<b>O<sub>3</sub> O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</b>	Agua residual farmacéutica con trihidrato de amoxicilina, clavulanato de potasio y penicilina.
<b>O<sub>3</sub> UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</b>	Agua residual farmacéutica con trihidrato de amoxicilina, clavulanato de potasio, etinil estradiol, estradiol, metronidazol, ácido clofibrico, paracetamol, diclofenaco, bezafibrato, carbamazepina, diazepam, diclofenaco, ethinilestradiol, ibuprofeno, iopromida, sulfametoxazol y roxitromicina.
<b>Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.</b>	Agua residual farmacéutica con trihidrato de amoxicilina, clavulanato de potasio, metronidazol, diclofenaco y dipirona.
<b>H<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV.</b>	Carbamazepina, ácido clofibrico, iomeprol, iopromida y dipirona.
<b>PEOA: Oxidación electroquímica (OE).</b>	Amoxicilina y paracetamol.



Tabla 17. POA para la remoción de fármacos presentes en aguas residuales (Rodríguez, 2013).

Fármaco	Grupo	Tipo de agua (Presencia)	Tratamiento	Condiciones experimentales	Observaciones	Eliminación (%)
<b>Amoxicilina.</b>	Antibiótico.	Solución acuosa.	Ozonización.	$[C]_0=5.0 \times 10^{-4}$ M pH=5.5 (buffer) $[O_3]_0 = 1.6 \times 10^{-4}$ M.	Bajo grado de mineralización incluso a tiempos largos; el ataque de ozono se dirige hacia el anillo fenólico de la molécula estudiada.	90.0
<b>Diclofenaco.</b>	Antiinflamatorio.	Agua destilada y agua potable.	Ozonización.	Nivel laboratorio $[C]_0 = 1 \mu\text{g L}^{-1}$ $[O_3] = 0.5 \text{mg L}^{-1}$	Simulación de una estación depuradora real: pre-ozonización.	90.0
<b>Ibuprofeno.</b>	Antiinflamatorio.	Agua potable.	Ozono y peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ).	$[C]_0 = 2 \mu\text{g L}^{-1}$ $[O_3] = 1-5 \text{mg L}^{-1}$ relación: $O_3:H_2O_2 = 2:1$ 10 min.	Agua superficial y ultrapura.	99.4
<b>Naproxeno.</b>	Antiinflamatorio.	Aguas residuales.	Ozonización.	Nivel laboratorio $[O_3] = 0.23 \text{mM}$ pH 7.8-8.7 $[C]_0 = 334 \text{ng L}^{-1}$	Aguas caracterizadas y filtradas.	> 93.0
<b>Paracetamol.</b>	Analgésico.	Solución acuosa.	Ozonización.	$[C]_0 = 5 \text{mM L}^{-1}$ pH 2 y 7 T=25 °C.	30 % de mineralización.	100.0

### 3.2. Electrodo modificado para la degradación de fármacos como la AMX presente en aguas residuales.

Diferentes investigaciones que se encuentran en la literatura reportan la degradación de AMX como elemento contaminante presente en el agua, en donde en cada estudio se emplean distintos electrodos. En la Tabla 18 se muestra información relacionada con los estudios sobre la degradación de AMX y el empleo del electrodo correspondiente.

**Tabla 18.** Diferentes tipos de electrodos modificados para la degradación de AMX.

Tipo de electrodo	Condiciones experimentales	Fármaco por degradar	Referencia
<b>Electrodos de platino (Pt-Co(OH<sub>2</sub>)) y de platino modificado con cobalto (Pt-Co).</b>	La degradación de AMX se efectuó por electro-oxidación en un pH de 2 a 7 analizando la degradación por espectrofotometría UV-Vis. La transferencia de electrones durante el proceso de electro-oxidación de AMX con estos electrodos, se midió mediante voltamperometría de barrido lineal.	AMX	Herlina <i>et. al.</i> , 2021
<b>Electrodo de titanio modificado con rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>)</b>	La dimensión de los electrodos fue de 1.6 cm x 1.6 cm x 0.5 cm para la investigación voltamperométrica y 5.0 cm x 5.0 cm x 0.5 cm para la electrólisis. La modificación del electrodo fue por la técnica de pintado, la caracterización del electrodo fue por SEM. La electrólisis exhaustiva de AMX se efectuó en un reactor discontinuo tipo agitación ideal con un flujo de 2.08 mL s <sup>-1</sup>	AMX	Appia <i>et. al.</i> , 2016

Tabla 18. Diferentes tipos de electrodos modificados para la degradación de AMX [Continuación].

Tipo de electrodo	Condiciones experimentales	Fármaco por degradar	Referencia
<p><b>Electrodo tipo DSA de Pt modificado por la combinación de Rutenio e Iridio.</b></p> <p><b>Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub></b></p>	<p>La dimensión de los electrodos fue de 1.6 cm x 1.6 cm x 0.5 cm, la modificación se realizó por la técnica de pintado empleando la solución precursora con los materiales de recubrimiento, la caracterización física del electrodo se realizó por SEM y se efectuó una caracterización voltamperométrica para conocer la ventana de potencial. La degradación de AMX se realizó evaluando diferentes concentraciones, 0.1, 0,25, 0.5 l y 2 g L<sup>-1</sup>.</p>	AMX	Appia <i>et. al.</i> , 2020.
<p><b>Electrodo de titanio dopado con plomo y cobre (Cu-PbO<sub>2</sub>/Ti)</b></p>	<p>La modificación del electrodo fue por electrodeposición. La caracterización morfológica fue por SEM, DRX y XPS. Para la degradación de AMX se utilizó el electrodo de PbO<sub>2</sub> como ánodo y como cátodo una placa de titanio. Se analizaron diferentes condiciones: [AMX]: 50-500 mg L<sup>-1</sup>, pH 3.5-11.5, [Electrolito]: 0.01-0.5 M y densidad de corriente: 10-100 mA cm<sup>-2</sup>.</p>	AMX	Bian <i>et. al.</i> , 2019.
<p><b>Electrodos de fieltro, fibra y grafito de carbono, platino, dióxido de plomo, DSA, Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>, y BDD</b></p>	<p>La degradación de AMX se realizó con cada uno de los diferentes electrodos empleados como ánodo por separado con un área geométrica de 24 cm<sup>2</sup> y como cátodo un electrodo de acero inoxidable separados por 3 cm de distancia, como electrolito soporte se usó [NaCl]: 50mM y [AMX]:0.1 mM, analizando los valores de corriente constante de 300, 500 y 1000 mA.</p>	AMX	Sopaj <i>et. al.</i> , 2015.

Además en CIDETEQ, se han construido y caracterizado electrodos de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti y RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti, en los cuales, el Ti es utilizado como soporte debido a que es resistente a la corrosión, ligero y dúctil. En cuanto al IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub> funcionan como electrocatalizadores, mientras que el Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es un óxido inerte electroquímicamente y estable, porque impide la separación entre el

sustrato y el electrocatalizador así como la pasivación del sustrato metálico, aumentando así el tiempo de vida útil del recubrimiento del electrodo modificado; además es un buen conductor protónico, lo que favorece la mayor generación de radicales hidroxilo en condiciones ácidas y neutras. (León *et. al.*, 2020)

Es así como a estos electrodos se les ha estudiado: considerando el pre-tratamiento del sustrato de titanio, número de películas a depositar de iridio y tantalio, así como la técnica de síntesis comparando inmersión, pintado y electroforesis a nivel laboratorio. Con base a los resultados obtenidos en dichas investigaciones, en el año 2015, se propuso que el electrodo de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti sintetizado a través de electroforesis (depósito electroquímico) es el mejor electrodo, comparado con los electrodos de RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti, capaz de generar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente participan en la degradación electroquímica de compuestos orgánicos en solución acuosa (Herrada *et. al.*, 2018; Bustos *et. al.*, 2021).

Con los estudios anteriores es posible vislumbrar la importancia del estudio y optimización de los electrodos de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti y RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti, debido a que su área de oportunidad aún se encuentra en desarrollo y sus posibles aplicaciones siguen aumentando (Rodríguez y Barrera, 2020), como su empleo en la remoción electroquímica de fármacos como la AMX presente en aguas residuales. En la Tabla 19 se muestra el uso de electrodos de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>, en diferentes tipos de reactores, que se han reportado para la degradación de fármacos presentes en aguas residuales.

**Tabla 19.** Degradación de fármacos empleando electrodos de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub> para diferentes tipos de reactores.

Compuesto	Condiciones experimentales	Electro-catalizador	Eficiencia (%)	Reactor	Referencia
<b>Carbamazepina (CBZ).</b>	Se empleó una celda microbiana de una sola cámara y electrodo de IrO <sub>2</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ti, con una distancia de 4 cm, aplicando 2 mA y empleando 28 mL de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como electrolito soporte.	IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	90.0	Celda microbiana electro-Fenton.	Wang, 2018; Da Silva <i>et. al.</i> , 2013.
<b>Carbamazepina (CBZ).</b>	Se utilizó una solución sintética de CBZ 20 mg L <sup>-1</sup> y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como electrolito soporte, usando un alambre de platino enrollado como electrodo contador y electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, mientras que el electrodo Ti/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SnO <sub>2</sub> (1 cm × 1 cm) se utilizó como electrodo de trabajo, aplicando una corriente y potencial de 4A y 150 V, respectivamente.	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	90.0	Reactor de vidrio de flujo continuo.	Shestakova <i>et. al.</i> , 2015; Gurung <i>et. al.</i> , 2018.
<b>Oxacilina (OXA), (Antibiótico).</b>	Se utilizó un electrodo de Ti/IrO <sub>2</sub> como ánodo, un electrodo de circonio como cátodo, y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl con las siguientes condiciones densidad de corriente: (3.25–30.25 mA cm <sup>-2</sup> ), concentración de antibiótico (6.0-1624.0 μ mol <sup>-1</sup> ) y la cantidad de electrolito: (0.05–0.4 mol L <sup>-1</sup> de NaCl).	IrO <sub>2</sub>	80.0 (60 min)	Celda electrolítica.	Giraldo <i>et. al.</i> , 2015.

**Tabla 19.** Degradación de fármacos empleando electrodos IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub> para diferentes tipos de reactores [Continuación].

Compuesto	Condiciones experimentales	Electro-catalizador	Eficiencia (%)	Reactor	Referencia
<b>Mezcla de fármacos: Alprazolam (ALP); Clonazepam (CLP); Diazepam (DZP), Lorazepam (LZP) y Carbamazepina (CBZ).</b>	Se emplearon dos tipos de electrolitos: NaCl y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaCl 0.5 g L <sup>-1</sup> fue con el que se obtuvo mayor degradación de los fármacos. Los fármacos ALP, CZP, DZP, LZP y CBZ 100 µg L <sup>-1</sup> se adquirieron de fuentes comerciales y se usaron tal como se obtuvieron y se les evaluó el efecto neurotóxico. En estas pruebas se emplearon como ánodo Ti/Pt y cátodo de acero inoxidable.	IrO <sub>2</sub>	70.0-85.0	Reactor de agitación magnética.	Bosio <i>et. al.</i> , 2018.
<b>Cefadroxilo.</b>	Las condiciones de operación fueron las siguientes: NaCl 0.05 mol L <sup>-1</sup> como electrolito soporte, pH ácido (5.5), con densidad de corriente de 3 mA cm <sup>-2</sup> y 4 L min <sup>-1</sup> como flujo continuo. El ánodo empleado fue de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /RuO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> con una relación molar de 1: 0.3: 0.0004 de Ru: Zr: Sb (selección optimizada); el cátodo fue una barra de grafito y el electrodo de referencia de Ag AgCl.	IrO <sub>2</sub>	90.0	Reactor de flujo continuo.	Moreno <i>et. al.</i> , 2019.
<b>Ofloxacino (OFLX) (Antibiótico).</b>	Se generó en el laboratorio agua residual sintética utilizando OFLX 10 – 50 mg L <sup>-1</sup> , con un pH de 2 – 9, con una corriente aplicada (I) de 0.25 – 1.0 A, con dos pares de electrodos de Ti/RuO <sub>2</sub> .	RuO <sub>2</sub>	68.6-80.0	Reactor electroquímico discontinuo en forma de cubo de lámina acrílica.	Kaur <i>et. al.</i> , 2018.

**Tabla 19.** Degradación de fármacos empleando electrodos IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub> para diferentes tipos de reactores [Continuación].

Compuesto	Condiciones experimentales	Electro-catalizador	Eficiencia (%)	Reactor	Referencia
<b>Ciprofloxacino (CIP) (Antibiótico).</b>	Se utilizó un electrodo de Ti / SbRuZr mediante una mezcla polimérica preparada con una relación molar de 1: 0.5: 0.0004 de Ru: Zr: Sb, con ácido cítrico 2.4 M como agente quelante. El Ti/SbRuZr se utilizó como electrodo de trabajo, mientras que una varilla de grafito puro (0.5 mm de diámetro y 16 mm de longitud) que se empleó como electrodo contador y Ag AgCl como electrodo de referencia. Las soluciones acuosas sometidas a electrólisis contenían CIP 0.151 mM (50 mg L <sup>-1</sup> ) en NaCl 0.05 M como electrolito de soporte a pH 5. La celda de 130 mL fue operada a temperatura ambiente aplicando una densidad de corriente constante de 17 mA cm <sup>-2</sup> . Estos experimentos se realizaron con agitación vigorosa para mejorar el transporte de masa hacia los electrodos.	RuO <sub>2</sub>	96.0	Celda cilíndrica de tres electrodos.	Palma <i>et. al.</i> , 2016.
<b>Amoxicilina (AMX) (Antibiótico).</b>	Por medio de oxidación electrocatalítica, se empleó un electrodo de titanio con dióxido de rutenio (Ti/RuO <sub>2</sub> ) para degradar AMX 10-50 mg L <sup>-1</sup> en aguas residuales sintéticas empleando NaCl como electrolito de soporte, con un pH de 2 – 9, y una densidad de corriente de 1.47 - 5.88 mA cm <sup>-2</sup> .	RuO <sub>2</sub>	50.0-89.0	Reactor electroquímico en forma de cubo de lámina acrílica.	Kaur <i>et. al.</i> , 2019.

### **3.3. Reactores electroquímicos utilizados en el tratamiento de agua contaminada por fármacos.**

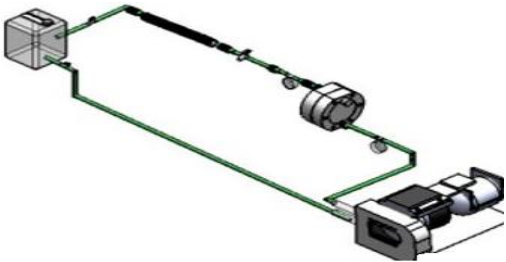
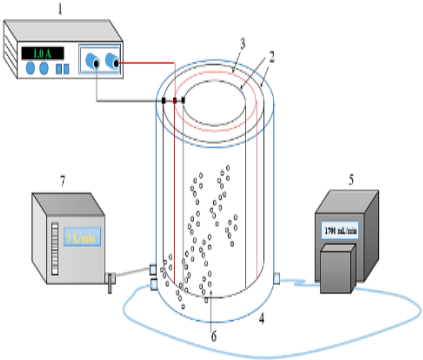
Los reactores electroquímicos son equipos que involucran operaciones unitarias que se emplean para el tratamiento del agua residual en los procesos convencionales de tratamiento acoplados a sistemas físicos, químicos y biológicos, sin embargo, el sistema de tratamiento que involucra al proceso de tratamiento en conjunto con el reactor no favorece la eliminación de los CE, dentro de los cuales están contemplados los fármacos y otros compuestos que permanecen en el agua residual aún después de algún tratamiento proporcionado (Reichert *et. al.*, 2019).

Los reactores electroquímicos son equipos o artefactos con un diseño y configuración establecidos previamente en función de las condiciones del proceso; en su interior poseen electrodos con determinada geometría (como placas o cilindros) acomodados de manera conveniente para su aplicación en un proceso en particular. En este sentido, los reactores electroquímicos son clave fundamental para tratar agua contaminada con fármacos, y son empleados en los POA y en los PEOA para lograr su eliminación.

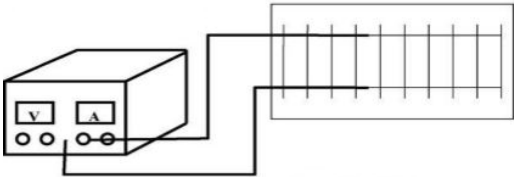
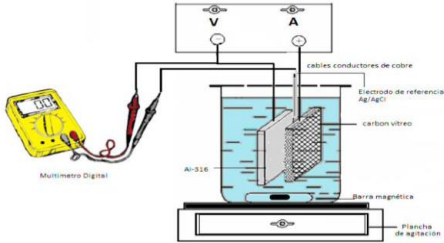
Diferentes investigaciones reportadas en la literatura se han realizado para la eliminación de los CE, destacando aquellas que implican la degradación de fármacos como la AMX, enfatizando las condiciones de operación y el diseño del reactor, con la finalidad de analizar la información, seleccionando aquello de utilidad para el diseño y configuración del reactor electroquímico donde se realizará la degradación de AMX en medio acuoso. En la Tabla 22 se muestra una recopilación de estudios reportados en la literatura, donde se emplean diferentes reactores electroquímicos a nivel laboratorio para la degradación de fármacos, y otros compuestos como antecedentes al presente trabajo de investigación.




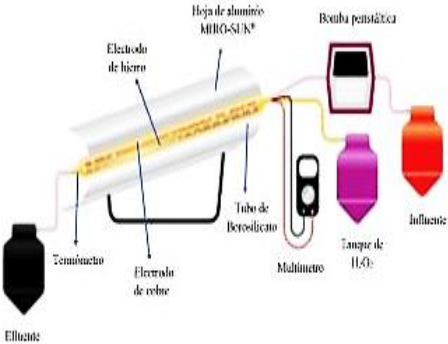
**Tabla 20.** Reactores electroquímicos que se han empleado para la degradación de fármacos y otros compuestos (Martínez, 2017; García, 2018).

Reactor	Descripción	Contaminante por degradar	Remoción por alcanzar (%)
	<p>El reactor electroquímico semi-batch opera en continuo y en recirculación. La solución acuosa de nonilfenoletoxilato fue impulsada al reactor electroquímico con ayuda de una bomba peristáltica Masterflex B/T Cole-Parmer, Modelo 77111-60 pasando a través de una tubería marca TUBOPLUS® conectada mediante Termo-fusión., como ánodo se emplearon electrodos de diamante dopado con boro (BDD por su acrónimo en inglés) se encuentran conectados a una fuente de poder GW Modelo GPS-3030D y es aquí donde se lleva a cabo la oxidación del contaminante.</p>	<p>Nonilfenol etoxilato.</p>	<p>&gt; 95.0</p>
	<p>El reactor electroquímico de acrílico contiene tres electrodos cilíndricos tipo malla, dos cátodos (Ti) y un ánodo (Ti/PbO<sub>2</sub>) con un espacio interelectrodo de 0.5 cm. El diámetro del ánodo fue de 5 cm y de los cátodos de 3.7 y 6.7 cm cada uno. Con la finalidad de tener una solución perfectamente mezclada, esta se recirculó usando la bomba peristáltica a un flujo de 1 700 mL min<sup>-1</sup>. Por el fondo del reactor se agregó oxígeno (&gt; 90 % pureza) a diferentes flujos. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y en condiciones galvanostáticas por lotes y usando 1 L de solución.</p>	<p>Fármacos como: carbamazepina, propranolol y sulfametoxazol.</p>	<p>&gt; 90.0</p>

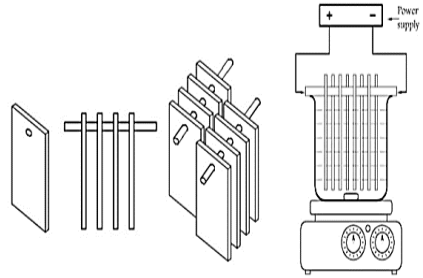
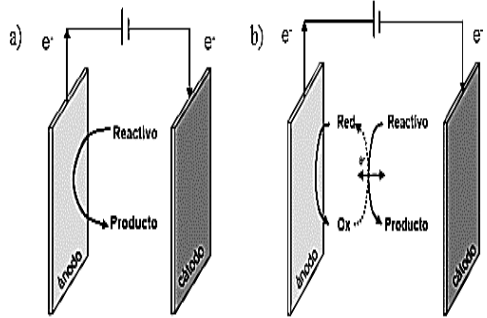
**Tabla 20.** Reactores electroquímicos que se han empleado para la degradación de fármacos y otros compuestos [continuación] (Morales y Ureña, 2008; Abreu *et. al.*, 2016).

Reactor	Descripción	Contaminante por degradar	Remoción por alcanzar (%)
	<p>El reactor electroquímico en lote contiene electrodos de hierro en forma de placas intercaladas, los electrodos están conectados a una fuente de poder que suministra corriente al agua residual, la capacidad del reactor es de 3.0 L, cuenta con tres aireadores conectados a una bomba Elite 801 que suministra aire de manera constante.</p>	<p>Remoción de materia orgánica y coloración turbia del agua residual.</p>	<p>70.0</p>
	<p>El reactor electroquímico en lote efectúa la oxidación del fenol presente en el agua residual, con la finalidad de verificar el rendimiento y la eficiencia en la degradación de la sustancia orgánica contaminante, en las condiciones de operación seleccionadas midiendo la concentración inicial y final de fenol, volumen de solución, densidad de corriente y tiempo de electrólisis.</p>	<p>Contaminantes orgánicos: Fenol.</p>	<p>&gt; 80.0</p>

**Tabla 20.** Reactores electroquímicos que se han empleado para la degradación de fármacos y otros compuestos [continuación] (Monteverde, 2010; Castañeda, 2020).

Reactor	Descripción	Contaminante por degradar	Remoción por alcanzar (%)
	<p>El reactor electroquímico de tipo tubular de acrílico transparente, conectado a una fuente de poder y a un sistema de circulación de electrolito degrada contaminantes farmacéuticos, específicamente ranitidina y diclofenaco difíciles de biodegradar.</p>	<p>Ranitidina y Diclofenaco.</p>	<p>100.0</p>
	<p>El reactor electroquímico cilíndrico de borosilicato de 20 cm de longitud con un volumen de 62.83 cm<sup>3</sup>, el área de las placas metálicas fue de 108.24 cm<sup>2</sup>, con una relación área/volumen de 172.27 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. El reactor fue operado a temperatura ambiente en forma continua utilizando una bomba peristáltica con un flujo de entrada/salida de 1.5 mL min<sup>-1</sup> y un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 40 min.</p>	<p>Diclofenaco y paracetamol.</p>	<p>98.0</p>

**Tabla 20.** Reactores electroquímicos que se han empleado para la degradación de fármacos y otros compuestos [continuación] (Nolasco, 2014; De Vidales, 2015).

Reactor	Descripción	Contaminante por degradar	Remoción por alcanzar (%)
	<p>El reactor electroquímico de plástico para degradar metronidazol consiste en un recipiente cuadrado de plástico de 15.0 x 15.0 cm con una capacidad de 1 L. Para la construcción de la celda electroquímica (ánodo y cátodo) empleada en el proceso de degradación, se utilizaron placas de hierro unidas por medio de una barra del mismo material para lograr la conducción eléctrica. Las dimensiones correspondientes a las placas de los electrodos fueron de 7 cm de altura, 4 cm de ancho y 0.4 cm de espesor.</p>	<p>Metronidazol.</p>	<p>&gt; 90.0</p>
	<p>El reactor electroquímico de flujo paralelo utilizado es un reactor de flujo paralelo en el que los electrodos se encuentran enfrentados en posición paralela, permitiendo el uso de diferentes tipos de electrodos, fácilmente intercambiables. Para el caso correspondiente se utilizan dos tipos de electrodos: acero inoxidable como cátodo y diamante dopado con boro (DDB) como ánodo, siendo ambos de forma circular; las partes en contacto con el agua a tratar son de propileno para garantizar una correcta vida útil. En el reactor electroquímico los mecanismos de oxidación pueden ser de reacción directa (a) y reacción indirecta (b).</p>	<p>Sulfametoxazol, metoprolol, progesterona.</p>	<p>&gt; 90.0</p>

**Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.**

después de 120 min en el reactor electroquímico de flujo paralelo empleando los tres electrodos cilíndricos: el electrodo de Ti sin modificación (298.1 UT), el electrodo de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti modificado por pintado (419.2 UT) y el electrodo de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti modificado por electroforesis (424.4 UT) presentando una eficiencia de degradación en función de la toxicidad arriba del 80 % mediante la electro-oxidación de AMX, 86.84% empleando el Ti sin modificación, 81.5% empleando el IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti modificado por pintado y 81.27 % (como se muestra en la Tabla 31). Estos valores de toxicidad son congruentes con la formación de moléculas más simples por efecto de la degradación realizada, los cuales, son valores que no son tan tóxicos, no obstante aún de esta forma pueden resultar dañinas debido que al verificar la NOM-001-SEMARNAT-2021, el límite permisible de la toxicidad aguda es de  $UT \leq 5$  empleando *Daphnia magna*, por lo que para disminuir los valores de UT de 298, 419 y 424 registrados en este estudio, se sugiere recircular varias veces la solución en el reactor electroquímico de flujo paralelo hasta obtener el límite permisible de  $UT \leq 5$  indicado en la normatividad.

**Tabla 31.** Toxicidad aguda de las soluciones antes (estándar) y después de la electrólisis de 120 min y eficiencia de degradación en función de la toxicidad en presencia de cada electrodo en estudio.

Tipo de electrodo	Inicial (UT)	Final (UT)	$\eta$ (%)
Ti	2266	298.1	86.84
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti modificado por pintado		419.2	81.50
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  Ti modificado por electroforesis		424.4	81.27

Estos resultados demuestran que la degradación de AMX en el reactor electroquímico de flujo paralelo sí se efectúa adecuadamente. De tal manera que se corrobora con el análisis DQO que la técnica electroforética y el empleo de los ánodos de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti favorecen la degradación de AMX en medio acuoso (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M) hasta una mineralización parcial.

## 9. CONCLUSIONES.

En la degradación electroquímica de fármacos en solución acuosa el electrodo de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti con una proporción electrocatalítica 70:30 y 50:50 mostraron la mayor eficiencia de degradación de AMX en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M) con un 96%, respecto a los demás fármacos en estudio (diclofenaco, hidrocortisona, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol y ranitidina), por lo que se seleccionó este antibiótico para degradarlo a nivel piloto bajo estas condiciones experimentales definidas a nivel laboratorio, además de considerarlo como prioritario para ser removido de aguas residuales hospitalarias; así como se seleccionó el electrodo de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti (50:50) como adecuado para ser contemplado en la experimentación a nivel piloto, por la menor cantidad de IrCl<sub>3</sub> empleado respecto al TaCl<sub>5</sub> disminuyendo costos de construcción en comparación con el ánodo de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti (70:30).

Además, con la simulación de la hidrodinámica y de la distribución de corriente y potencial de los reactores electroquímicos en estudio, se logró seleccionar al reactor electroquímico de electrodos cilíndricos con flujo paralelo como el más adecuado para su posterior aplicación a nivel piloto en la degradación de AMX en medio acuoso, al ser comparado con 4l reactor electroquímico de electrodos circulares con flujo cruzado; seleccionando 2.4 L min<sup>-1</sup> como la velocidad de flujo más adecuada para efectuar dicho proceso de degradación a nivel piloto.

De esta manera, al emplear el reactor electroquímico en paralelo con un flujo de 2.4 L min<sup>-1</sup> para degradar AMX 10 mg L<sup>-1</sup> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M aplicando 1.17 A cm<sup>-2</sup> durante 120 min, el ánodo de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti (50:50) modificado por electroforesis, mostró la mayor eficiencia ( $\eta_{\text{DOQ}} = 92.31\%$  y  $\eta_{\text{COT}} = 13.77\%$ ) seguido por el ánodo modificado por pintado ( $\eta_{\text{DOQ}} = 61.54\%$  y  $\eta_{\text{COT}} = 9.18\%$ ), y al final el ánodo de Ti sin modificación ( $\eta_{\text{DOQ}} = 35.9\%$  y  $\eta_{\text{COT}} = 8.18\%$ ).

Considerando lo antes indicado, con la electro-oxidación de la AMX empleando el reactor electroquímico de flujo paralelo bajo la condiciones de trabajo explicadas anteriormente, sí disminuyó la toxicidad aguda registrada con *Daphnia magna*, logrando una eficiencia de remoción arriba del 80 % (86.84 % empleando el Ti sin modificación, 81.50 % empleando el IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti (50:50) modificado por pintado y 81.27 % empleando el IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti (50:50) modificado por electroforesis), sin embargo aún faltaría disminuir los valores de UT

de 298, 419 y 424 registrados en este estudio a un valor de  $UT \leq 5$ , para cumplir con la NOM-001-SEMARNAT-2021, para lo cual se sugiere realizar varios ciclos de electro-oxidación empleando las mismas condiciones experimentales.

Por lo tanto, con este estudio se logró comprobar la hipótesis de este proyecto, así como se lograron los objetivos planteados inicialmente, al demostrar que empleando el reactor electroquímico de flujo paralelo con electrodos cilíndricos concéntricos de  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  modificado electroforéticamente como ánodo, así como un cátodo cilíndrico de malla de Ti, disminuye la DQO y toxicidad de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de AMX en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M con una eficiencia del 92.31% de DQO y 81 % de toxicidad con *Daphnia magna* a escala piloto en el reactor electroquímico de flujo paralelo, empleando un flujo de  $2.4 \text{ L min}^{-1}$ , al simular la hidrodinámica y transporte de masa del reactor por COMSOL® multiphysics.

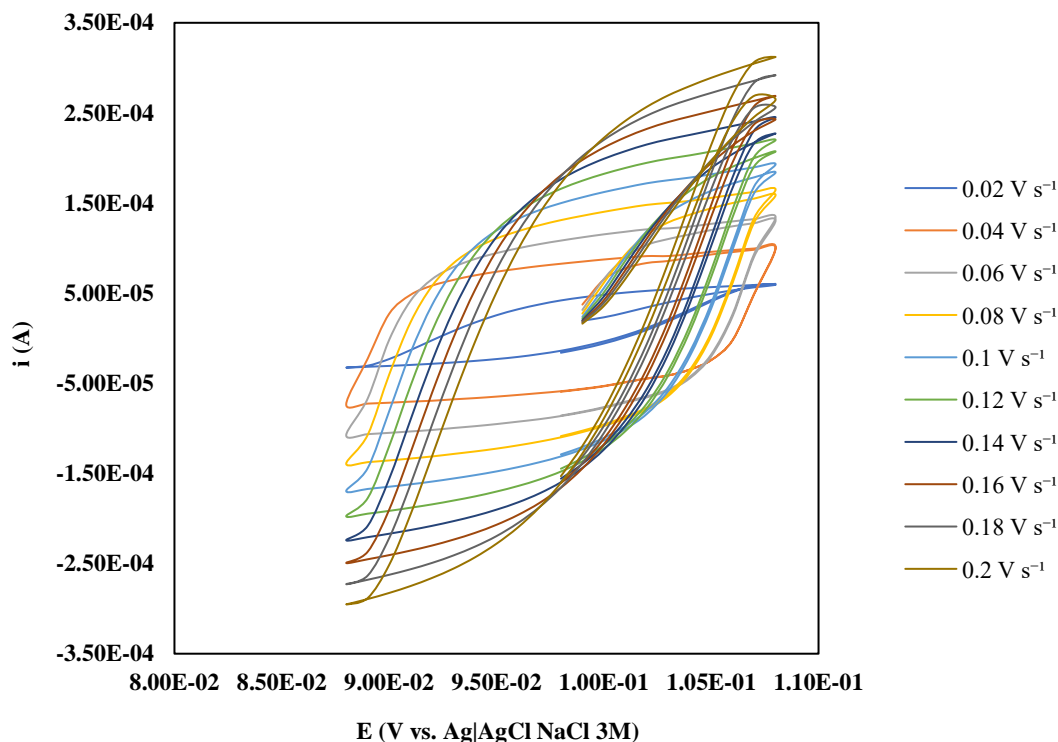


## 10. ANEXOS.

### ANEXO I. Determinación del área electroactiva por el método de la capacitancia.

Se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200  $\text{mV s}^{-1}$ , con una ventana de potencial de  $\pm 10 \text{ mV}$  en función del potencial de equilibrio para cada uno de los electrodos modificados de trabajo:  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  y  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ , como se especifica en la sección 7.1.2. de la metodología seguida.

En la Figura 43 se muestra como ejemplo los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el electrodo modificado con una proporción electrocatalítica Ir:Ta 50:50, que corresponde al electrodo modificado que mostró una mejor eficiencia de degradación DQO, realizando lo mismo para cada electrodo modificado y su respectiva proporción electrocatalítica.



**Figura 43.** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido en  $\pm 10 \text{ mV}$  respecto al potencial de equilibrio del Ir:Ta (50:50) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M y  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## ANEXO II. Determinación de la degradación de AMX.

### 1.1. Espectrofotometría de UV-Vis.

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica que se basa en el uso de la luz, midiendo la absorción electrónica de la radiación electromagnética, es decir la cantidad de luz UV o visible que es absorbida o transmitida a través de una muestra con la cual interactúa, en comparación con una muestra de referencia o blanco. La región de longitud de onda ultravioleta (UV) comprende el rango de 100 a 400 nm mientras que el componente visible abarca de 400 a 800 nm aproximadamente, de tal manera que ambas regiones del espectro electromagnético son las más utilizadas en el análisis químico.

El equipo empleado en esta técnica se denomina espectrofotómetro UV-Vis, el cual está conformado por tres elementos indispensables: el sistema de iluminación, el sistema monocromador y el sistema de detección y registro como se muestra en la Figura 44; su funcionamiento se basa en la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de muestras líquidas contenidas en una celda transparente, preferentemente de cuarzo, las cuales son incididas por luz que pasa a través de la muestra.

El espectrofotómetro UV-Vis registra el espectro como un gráfico de las longitudes de onda de las radiaciones absorbidas contra la intensidad de absorción, lo cual está definido mediante la Ley de Lambert-Beer; considerando la ley de Lambert que indica que la radiación monocromática absorbida por un medio homogéneo es independiente de la intensidad de la radiación incidente, y la ley de Beer que establece que la absorción de una radiación monocromática por un medio homogéneo es proporcional al número de moléculas, de tal manera que la ley de Lambert-Beer se expresa mediante la siguientes ecuación (García, 2018):

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = A = \epsilon cl \quad \text{Ec. 26}$$

Donde:

$I_0$  = Intensidad de la radiación incidente.

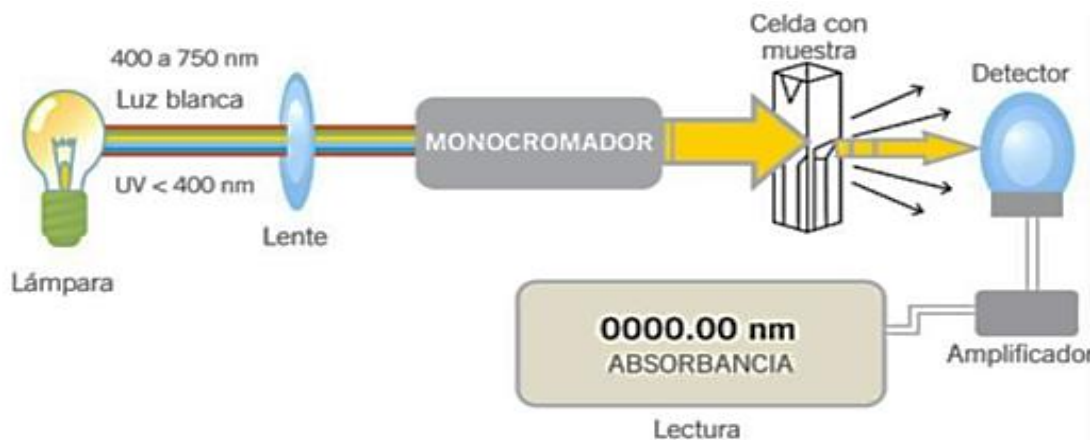
$I$  = Intensidad de radiación transmitida a través de la solución de muestra.

$A$  = Absorbancia.

$\varepsilon$  = Coeficiente de extinción o de absorción molar.

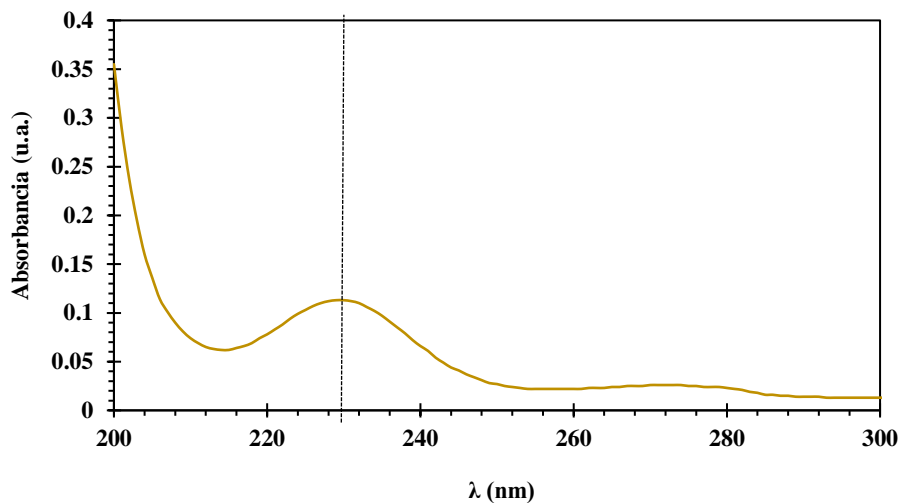
$c$  = Concentración de soluto ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

$l$  = Ancho de la celda.

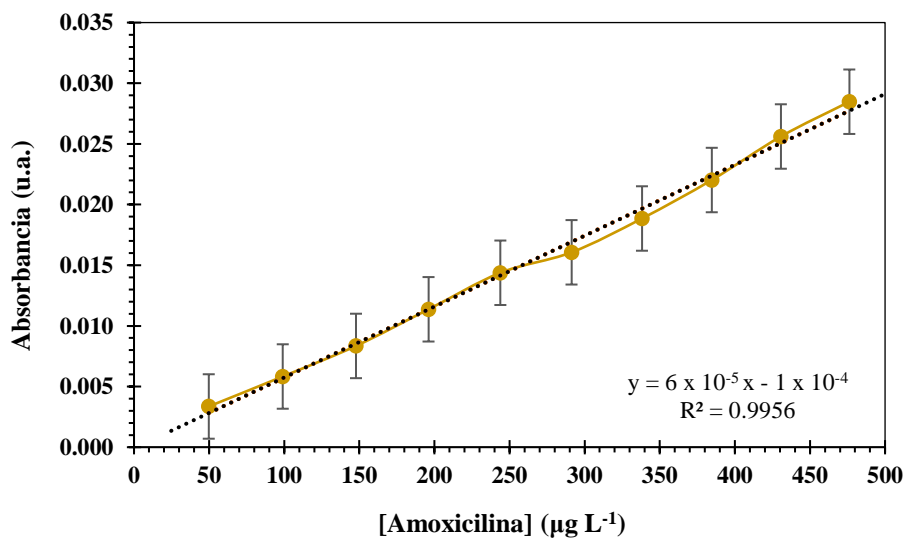


**Figura 44.** Elementos que conforman un espectrofotómetro UV-Vis (Montes *et. al.*, 2016).

En esta investigación, se realizó un barrido espectral de AMX en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M como se muestra en la Figura 45, determinando que en una longitud de onda de 230 nm la molécula de AMX presentó un máximo en la absorción de energía. De esta manera, la cuantificación de la degradación de AMX se realizó por espectrofotometría UV-Vis, realizando el seguimiento de la disminución en la absorbancia inicial de una muestra de solución estándar de AMX hasta la absorbancia final para cada muestra de AMX en función del tiempo de electrolisis, relacionando los cambios de la absorbancia a la disminución en la concentración de AMX debido a su degradación, utilizando la curva de calibración en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M que se observa en la Figura 46.



**Figura 45.** Barrido espectral para detectar el máximo de absorción de la molécula de AMX en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M observada a los 230 nm.



**Figura 46.** Curva de calibración de AMX en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M por espectrofotometría UV-Vis siguiendo la señal de 230 nm como longitud de onda de mayor absorción.

### 1.2. Demanda química de oxígeno (DQO).

La degradación de AMX también fue monitoreada por el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) mediante el Método 8000, el cual corresponde al método de digestión de reactor descrito en el Manual de Análisis de Agua Hach® (Hach Company, 2000). Por lo tanto, se llevó a cabo la determinación colorimétrica en  $\text{mg L}^{-1}$  de DQO definido como los  $\text{mg}$  de  $\text{O}_2$  consumido por litro de muestra en función de las condiciones del procedimiento indicado.

El procedimiento consistió en el calentamiento de la muestra durante dos horas con un agente oxidante potente, que fue el dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), así los compuestos orgánicos oxidables reaccionan, reduciendo el ion de dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) a un ion crómico verde ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Cuando se utiliza el método colorimétrico de  $0\text{-}150 \text{ mg L}^{-1}$ , se determina la cantidad de  $\text{Cr}^{6+}$  remanente, y cuando se utiliza el método colorimétrico de  $0\text{-}1500 \text{ mg L}^{-1}$  o  $0\text{-}15000 \text{ mg L}^{-1}$ , se determina la cantidad de  $\text{Cr}^{3+}$  producido.

Los análisis DQO se realizaron por triplicado con las muestras extraídas de cada tiempo de electrólisis para la degradación de AMX en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ M}$  midiendo las muestras cada 5 minutos hasta los 30 minutos, y cada 15 minutos hasta el término de la electrólisis a los 120 minutos para el análisis de la eficiencia de degradación de DQO empleando los diferentes electrodos: el de Ti desnudo y los modificados con  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$  en proporción electrocatalítica 50:50 por la técnica de electroforesis y pintado.

### 1.3. Carbono orgánico total.

El carbono orgánico total (COT) o Total Organic Carbon (TOC) por su acrónimo en inglés, es la suma del carbono orgánico disuelto y el carbono orgánico en partículas (suspendido) presente en la muestra. En los equipos analizadores de COT, la muestra se lleva a combustión y los gases producidos se hacen pasar a través de un analizador infrarrojo sensibilizado para el dióxido de carbono. La respuesta obtenida es analizada y comparada contra una curva de

calibración (previamente realizada). Finalmente, el valor de carbono orgánico total obtenido se muestra en la pantalla del equipo generalmente en partes por millón (ppm) (Skoog *et. al.*, 2007), como se hizo en esta investigación para evaluar la degradación de AMX en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M, evaluando el grado de mineralización de la molécula de AMX en función de cada tiempo de electrólisis utilizando los diferentes electrodos en estudio: el de Ti desnudo y los modificados con  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  | Ti en proporción electrocatalítica 50:50 por la técnica de electroforesis y pintado.

#### 1.4. Toxicidad aguda.

La toxicidad aguda se basa en la concentración efectiva media ( $\text{CE}_{50}$ ), en la cual se evalúa como respuesta la ausencia de movilidad bajo condiciones de exposición controlada del crustáceo del Orden Cladocera *Daphnia magna*, durante 48 h. En este sentido, la toxicidad aguda es el efecto que se manifiesta en los organismos de prueba utilizados para tal fin, después de exponerlos a las muestras problema por una sola ocasión, durante un periodo específico. El método es aplicado para la medición de la toxicidad en agua dulce, agua residual industrial y municipal, efluentes agrícolas y sustancias puras o combinadas, lixiviados y la fracción solubilizable en suelos y sedimentos. La unidad de medición es en Unidades de Toxicidad (UT) que corresponde a la forma de expresar el grado de toxicidad de una muestra de la cual no se conoce la concentración de las sustancias que contiene. (NMX-AA-087-SCFI-2010).

En esta investigación, se evaluó la toxicidad aguda durante la degradación de AMX en concentración de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M usando los electrodos en estudio: el de Ti desnudo y los modificados con  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  | Ti en proporción electrocatalítica 50:50 por la técnica de electroforesis y pintado, después de 120 min de electrólisis. Este análisis toxicológico se realizó en el laboratorio Intertek - Laboratorios ABC Química Investigación y Análisis S.A. de C.V. empleando el método analítico ISO 6341 2012.

## ANEXO III. Producción Científica.

### 1. Artículo Indizado.

- 1.1. Castro J.A., López J.T., Cárdenas J., Orozco G., Bustos E., and Rivera F. F. (2022). Design of an Electrochemical Flow Reactor Prototype to the Electro-Oxidation of Amoxicillin in Aqueous Media using Modified Electrodes with Transition Metal Oxides at Pilot Level. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 107165. (Accepted 06 January 2022; Available online 13 January 2022). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107165>.

### 2. Difusión.

- 2.1. XXIV Seminario Nacional PICYT del 26 al 30 de julio de 2021. Conferencia.
- 2.2. *Electrochemical degradation of pharmaceutical compounds hospital wastewater using modified electrodes with transition metal oxides*. XXIX International Materials Research Congress. Conferencia.
- 2.3. V Workshop de la Red E3TECH / I Workshop Iberoamericano a Distancia; Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica. –Del 28 al 31 de Octubre, 2020. Poster.

### 3. Divulgación.

- 3.1. XXXIV EXPOCYTEQ 2021, Exposición de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro. Ponencia: Tratamiento de agua contaminada con fármacos; del 18 al 27 de octubre de 2021, organizado por el Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ).

## **11. BIBLIOGRAFÍA.**

- Abreu R., Perozo J., Martínez C., Moran H. (2016). Tratamiento de aguas residuales fenólicas de refinería por métodos electroquímicos. *Multiciencias*, 16(3) 239-247.
- Acuña J. (2019). Desarrollo de superficies modificadas de  $\text{IrO}_2\text{Ta}_2\text{O}_5$  | Ti y  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  | Ti por electroforesis para la germinación de semillas y crecimiento de plantas de *Zea mays* L. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. Querétaro, México.
- Alaani H., Hashem S., Karabet F. (2018). Electrochemical removal of hydrocortisone from aqueous environments using aluminum electrodes. *Revista Oriental Journal of Chemistry*. Volumen. 34, número. 1, pp. 203–213, 2018. ISSN: 0970-020 X; <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/340123>.
- Alatorre F.A. (2007). Diseño de reactores empacados para la remoción de color en aguas residuales industriales [Tesis de Maestría no publicada] Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. CDMX, México.
- Alder A., Mc Ardell C., Golet E., Ibric S., Molnar E., Nipales N., Giger W. (2001). Occurrence and fate of fluoroquinolone, macrolide and sulfonamide antibiotics during wastewater treatment and in ambient waters in Switzerland. *Pharmaceuticals and care products in the environment*. American Chemical Society. Vol. 791.
- Al-Rifai J., Gabelish C., Schafer A. (2007). Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere*. 69:803-815.
- Appia T. A., Gnamba Q. M., Kambiré O., Berté M., Sahi P.S., Sanogo I., Ouattara L. (2016). Electrochemical Oxidation of Amoxicillin in Its Commercial Formulation on Thermally Prepared  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$ . *Journal of Electrochemical Science and Technology*. 7(1):82-89. <https://doi.org/10.5229/JECST.2016.7.1.82>.



- Appia T.A., Berté M., Ouattara L. (2020). Electrooxidation of amoxicillin on a Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> electrode. *RAMReS Sciences des Structures et de la Matière*, Vol. 2, 35 – 49. <http://publication.lecames.org/index.php/mat>.
- Aragón N., Vergel B., Ospina G., Martínez R., Rosas P. (2010). Efecto de naproxeno microencapsulado en microesferas de ácido poli (láctico-co-glicólico) sobre edema plantar inducido por carragenina en ratas. *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*. Vol. 17, núm. 1, pp. 59-65. Universidad de Antioquia Medellín, Colombia
- Arango-Ruíz A. (2014). Tratamiento de aguas residuales mediante electrocoagulación: desarrollo y potencial de aplicación.
- Araujo R.J. (2019). Diseño y optimización de un sistema de tratamiento electroquímico para eliminación de fármacos en aguas residuales. [Tesis de Maestría no publicada] Maestría en Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Ashton D., Hilton M., Thomas K. (2004). Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment*. 333: 167-184.
- Baeza A., García A.J. (2011). Principios de electroquímica analítica [online]. México.
- Barancheshme F., Munir M. (2018). Strategies to Combat Antibiotic Resistance in the Wastewater Treatment Plants. *Front Microbiol.* 17(8):2603. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02603>.
- Barceló L. D., López de Alda M.J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona, España.

- Batt A., Bruce I., Aga D. (2006). Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharge. *Environmental Pollution*. 142: 295-302.
- Besra L., Liu M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. Vol. 52, núm. 1, pp. 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
- Besra L., Liu M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, vol. 52 num. (1), pp. 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
- Bian, X., Xia, Y., Zhan, T., Wang, L., Zhou, W., Dai, Q., Chen, J. (2019). Electrochemical removal of amoxicillin using a Cu doped PbO<sub>2</sub> electrode: Electrode characterization, operational parameters optimization and degradation mechanism. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05>.
- Bosio, M., Souza, B., Saggiaro, E., Dezotti, M., Bassin, J. P., Quinta-Ferreira, E., Quinta-Ferreira, R. (2018). Pharmaceutical compounds electrotreatment by Pt anodes and effect on synaptic function. *Energy Procedia*, 153, 461–465. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.10.012>.
- 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.
- Bu Q., Shi X., Yu G., Huang J., Wang B. (2016). Assessing the persistence of pharmaceuticals in the aquatic environment: Challenges and needs. *Emerging Contaminants*, 2(3), 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.05.003>.
- Bustos E., Manríquez F., Herrada R.A. (2021). Método de fabricación de recubrimientos para electrodos de titanio a partir de óxidos de iridio y tantalio. Patente MX/E/2020/067699. Fecha de otorgamiento 21 de enero de 2021.

- Calamari D., Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R. (2003). Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in Northern Italy. *Environmental Science and Technology*. 37 (7): 1241-1248.
- Cano JA. (2014). Evaluación del mezclado mediante transporte de trazadores en reactores de flujo oscilatorio utilizando CFD. [Tesis de Licenciatura no publicada]. Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Región de Murcia, España.
- Castañeda M. (2020). Remoción de diclofenaco y paracetamol por procesos de oxidación avanzada. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.
- Castro J.A., López J.T., Cárdenas J., Orozco G., Bustos E., Rivera, F. F. (2022). Design of an Electrochemical Flow Reactor Prototype to the Electro-Oxidation of Amoxicillin in Aqueous Media using Modified Electrodes with Transition Metal Oxides at Pilot Level. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 107165. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107165>.
- Castro-Pastrana L.I., Cerro-López M., Toledo-Wall M.L., Gómez-Oliván L.M., Saldívar-Santiago M.D. (2021). Analysis of pharmaceuticals in wastewater of three hospitals in the city of Puebla, Mexico. *Ingeniería del agua*, 25(1), 59-73. <https://doi.org/10.4995/ia.2021.13660>.
- Chiva Vicent Sergio., Berlanga Clavijo José Guillermo., Martínez Cuenca Raúl., Climent Agustina Javier. (2017). Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua. I y II Jornada Técnica sobre Procesos de Oxidación Avanzada en el Ciclo Integral del Agua. Publicaciones de la Universidad de Jaume I, Castellón de la Plana, España. Publicación IV, Título V, Serie: 628.349.094.3. <http://dx.doi.org/10.6035/UJI.FACSA.2017.1>.
- Christian T., Schneider R., Färber H., Skutlarek D., Meyer M., Goldbach. (2003). Determination of antibiotic residues in manure, soil and surface waters. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*. 31: 36-44.

- Colli A.N. (2013). Estudio teórico y experimental de las desviaciones de la idealidad en reactores electroquímicos. [Tesis Doctoral no publicada] Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santa Fe, Argentina.
- Colli A.N., Bisang J.M. (2013). Mass Transfer Performance of a Parallel Plate Reactor with Convergent Flow. 64th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Santiago de Querétaro, México, 8-13.
- CONAGUA: Comisión Nacional del Agua (2018). Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Diseño de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales: Procesos Avanzados con fines de reúso. Subdirección General de Agua Potable, Drenaje y Saneamiento. Impreso y hecho en México. CDMX, México. Libro 35.
- CONAGUA: Comisión Nacional del Agua (2019). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Alternativas tecnológicas de tratamiento de aguas residuales para la recarga artificial de acuíferos. Subdirección General de Agua Potable, Drenaje y Saneamiento Impreso y hecho en México. CDMX, México. ISBN: 978-607-626-029-6. Libro 38.
- Correia A., Marcano L. (2015). Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales: Revisión a nivel mundial y perspectiva nacional. *Boletín de Malariología y Salud Ambiental*, volumen 55, núm. 1, pp. 1-18.
- Costanzo S., Murby J., Bates J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine Pollution Boletine*. 51: 218-223.
- Cruz-Díaz M., Rivera F. F., Rivero E. P., González I. (2012). The FM01-LC reactor modeling using axial dispersion model with a reaction term coupled with a continuous stirred tank (CST). *Electrochimica Acta*, 63, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.038>.
- Da Silva A. J. C., dos Santos E. V., de Oliveira Morais C. C., Martínez-Huitle C. A., Castro S. S. L. (2013). Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BDD in flow reactor. *Chemical Engineering Journal*, 233, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.023>.

- De Vidales M.J.M. (2015). Eliminación de contaminantes orgánicos persistentes de aguas residuales mediante oxidación electroquímica con ánodo de diamante dopado con boro. Tesis de Doctorado. Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas. Castilla, La Mancha, España.
- Escudero González J. (2014). Metodología de aplicaciones de técnicas computacionales y experimentales para la optimización de la hidrodinámica de reactores electroquímicos [Tesis doctoral no publicada]. Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Valencia, España. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/39347>.
- Fogler H. S. (2001). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, Editorial Prentice Hall. 3ª edición.
- Frías Ferrer A.J. (2004). Optimización de la hidrodinámica de reactores electroquímicos: empleo de métodos experimentales y numéricos [Tesis Doctoral no publicada] Universidad de Alicante. Departamento de Química Física. Alicante, España.
- García J.D. (2018). Oxidación electroquímica de compuestos farmacéuticos presentes en el agua residual Tesis de Doctorado Universidad Nacional Autónoma de México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería: Ingeniería Ambiental – Agua. CDMX, México.
- García R. (2018). Instrumentos que revolucionaron la química: la historia del espectrofotómetro. Revista: Avances en Química, 13(3), 79-82.
- García-Gómez C., Gortáres-Moroyoqui P., Drogui P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. Emerging contaminants: effects and removal treatments. Revista Química Viva. 10(2):96–105.
- Giraldo A.L., Erazo E.D., Flórez O.A., Serna E.A., Torrez R.A. (2016). Tratamiento electroquímico de aguas que contienen antibióticos  $\beta$ -lactámicos. Revista Ciencia en Desarrollo, Vol. 7 No. 1 ISSN 0121-7488 – Enero-Junio, pp. 21-29.

- Giraldo A.L., Erazo-Erazo E.D., Flórez-Acosta O.A., Serna-Galvis E.A., Torres-Palma R.A. (2015). Degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO<sub>2</sub> anodes: Evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components. *Chemical Engineering Journal*, 279, 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.140>.
- Göbel A., Thomsen A, McArdeell C.S., Alder A.C., Giger W., Theiß N. (2005). Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A*. 1085:179–189.
- Gómez J., Petrovic M., Fernández-Alba A., Barceló D. (2006). Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A*. 1114:224-233.
- Gurung K., Ncibi M.C., Shestakova M., Sillanpää M. (2018). Removal of carbamazepine from MBR effluent by electrochemical oxidation (EO) using a Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 329338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.017>.
- Hach Company (2000). *Manual de análisis de agua*, 2ª Edición, Loveland, Colorado, EE.UU., 2000.
- Herlina., Zulfikar M.A., Buchari. (2021). Electron Transfer in Electro-Oxidation of Amoxicillin Using Platinum Electrode and Platinum Modified Cobalt Electrodes. *Key Engineering Materials*, 874, 155–164. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.874.155>.
- Hernández R. M., Sánchez-Velázquez C. A. (2013). Caracterización del transporte de masa de un reactor electroquímico de placas paralelas a través de mediciones de corriente límite en un sistema ferricianuro/ferrocianuro. Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander.

- Herrada R.A., Acosta – Santoyo G., Sepúlveda – Guzmán S., Brillas E., Sirés I., and Bustos E. (2018). IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti Electrodes Prepared by Electrodeposition from Different Ir:Ta Ratios for the Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. (2018). *Electrochimica Acta*, 263, 353 – 361. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.056>.
- Herrada R.A., Medel A., Manríquez F., Sirés I., and Bustos E. (2016). Preparation of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti Electrodes by Immersion, Painting and Electrophoretic Deposition for the Electrochemical Removal of Hydrocarbons from Water. *Journal of Hazardous Materials*, 319, 102-110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.076>.
- Hirsch R., Ternes T. A., Haberer K., Kratz K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*. 225: 109-118.
- IMTA Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (2021). Actualización de la NOM-001-SEMARNAT-2021: hacia una mejor calidad en los cuerpos de agua. Ponencia.
- JACRA (2017). Joint Interagency Antimicrobial Consumption and Resistance Analysis (JIACRA) Report. *EFSA Journal* 15(7):4872, 135 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4872>. ECDC (European Centre for Disease Prevention and Control), EFSA (European Food Safety Authority), and EMA (European Medicines Agency), 2017. ECDC/EFSA/EMA second joint report on the integrated analysis of the consumption of antimicrobial agents and occurrence of antimicrobial resistance in bacteria from humans and food-producing animals.
- Karthikeyan K.G., Bleam W.F. (2003). DNR Project #163 Final Project Report; Wisconsin Department of Natural Resources; Wisconsin Department Agriculture, Trade and Consumer Protection: Wisconsin. Consulta a redes internacionales. Dirección electrónica:<http://www.dnr.state.wi.us/org/water/dwg/gw/research/reports/169.pdf>.
- Kaur R., Kushwaha J.P., Singh N. (2018). Electro-oxidation of Ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO<sub>2</sub> anode: Evaluation and mechanistic approach. *Chemosphere*, 193, 685–694. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.065>.

- Kaur R., Kushwaha J.P., Singh N. (2019). Amoxicillin electro-catalytic oxidation using Ti/RuO<sub>2</sub> anode: Mechanism, oxidation products and degradation pathway. *Electrochimica Acta*, 296, 856–866. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.114>.
- Kıdak R., Doğan Ş. (2018). Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.033>.
- Kinney C.A., Furlong E.T., Zaugg S.D., Burkhardt M.R, Werner S.L., Cahill J.D. (2006). Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environmental Science and Technology* 40:7207-7215.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinis D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35 (2), 402–417.
- Kolpin D., Furlong E., Meyer M., Thurman M., Zaugg S., Barber L., Buxton H. (2002). Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. 36 (6): 1202-1211.
- Kolpin D., Skopec M., Meyer M., Furlong E., Zaugg S. (2004). Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*. 328: 119-130.
- Kümmerer K. (2001). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, fate, effects and risk*. 1st edition. Germany. 521 p.
- Lacroix R., Silva S.D., Gaig M.V., Rousseau R., Délia M.-L., Bergel A. (2014). Modelling potential/current distribution in microbial electrochemical systems shows how the optimal bioanode architecture depends on electrolyte conductivity. *Physicochemical Chemical Physics* 16(41), 22892–22902. <https://doi.org/10.1039/c4cp02177k>.
- Lee J.-Y., Kang D.-K., Lee K., Chang, D. (2011). An investigation on the Electrochemical Characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub> anodes for the Application of Electrolysis Process.



- Materials Sciences and Applications, 02(04), 237–243. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.24030>.
- Lefebvre O., Shi X., Tein J. G., Ng H.Y. (2013). Suitability of ozone pre-treatment for amoxicillin wastewater. *Water Science and Technology*, 68(11), 2492–2496. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.534>.
- León I., Gomes H.I., Sepúlveda-Guzmán S., Cárdenas J., Rivera F.F., Manríquez J., Bustos E. (2020). Electro-oxidation of Amoxicillin using Titanium Electrodes Electrophoretically Coated by Iridium or Ruthenium with Tantalum Oxides. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. <https://doi.org/10.1002/jctb.6575>.
- Levenspiel O. (1972). *Chemical reaction engineering: an introduction to the design of chemical reactors*. Segunda edición. Publicado por: John Wiley & Sons, New York.
- Lindsey M., Meyer T., Thurman E. (2001). Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 73: 4640-4646.
- Lishman L., Smyth SA., Sarafin K., Kleywegt S., Toito J., Peart T., Lee B., Servos M., Beland M., Seto P. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*. 367:544-558.
- Lizcano A.K., Romero C.C. (2014). Caracterización del transporte de masa en un reactor electroquímico tipo filtro prensa con electrodos bidimensionales vía corriente límite mediante la reducción de Cu (II) a Cu (0). Universidad industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química Bucaramanga. Bucaramanga, Santander, Colombia.
- López J.T. (2018). Optimización y escalamiento de un reactor electroquímico de placas paralelas. Tesis de Maestría en Electroquímica. Centro de Investigación y desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Querétaro, México.

- Low C.T.J., Roberts E.P.L., Walsh F.C. (2007). Numerical simulation of the current, potential and concentration distributions along the cathode of a rotating cylinder Hull cell. *Electrochimica Acta*, 52(11), 3831–3840. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.056>.
- Marsden A. (2016). Aplicación de un reactor electroquímico provisto de electrodos de diamante dopados con boro a la eliminación de contaminantes emergentes [Tesis de Licenciatura no publicada] Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Martínez I., Palop V., López E., Sancho A. (1997). Ranitidina y reacción adversa infrecuente: Urticaria. Editorial Elsevier, *Revista Atención Primaria*, volumen 20, número. 7, pp. 396–397, 1997.
- Martínez I., Soto J., Lahora A. (2020). Antibióticos como contaminantes emergentes. Riesgo ecotoxicológico y control en aguas residuales y depuradas. *Ecosistemas, Revista Científica de Ecología y Medio Ambiente*. 29(3):2070. <https://doi.org/10.7818/ECOS.2070>.
- Martínez J.L. (2017). Diseño y construcción de un reactor electroquímico semibach acoplado a un sistema de monitoreo de parámetros físico-químicos y eléctricos, para la degradación oxidativa de contaminantes emergentes empleando una celda diaclean® Tesis de Licenciatura. Centro conjunto de Investigación en Química Sustentable Toluca, México.
- Mejías C., Martín J., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. (2021). Occurrence of pharmaceuticals and their metabolites in sewage sludge and soil: A review on their distribution and environmental risk assessment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 30, e00125. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00125>.
- Meléndez-Marmolejo J., García-Saavedra Y., Galván-Romero V., Díaz de León-Martínez L., Vargas-Berrones K., Mejía-Saavedra J., Flores-Ramírez R. (2020). Contaminantes emergentes. Problemática ambiental asociada al uso de antibióticos. Nuevas técnicas de detección, remediación y perspectivas de legislación en América Latina. *Revista de Salud Ambiental* 20(1):53-61.

- Metcalf E. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Editorial: Mc. Graw Hill, 4a. edición.
- Montes A., Rodríguez A., Borunda J. (2016). *Biología molecular. Fundamentos y aplicaciones en las ciencias de la salud*, 2ª Edición. Editorial: McGrawHill.
- Monteverde A. (2010). *Reactor electroquímico bipolar de lecho empacado para la degradación de compuestos biorefractarios*. Tesis de Licenciatura. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Valparaíso, Chile.
- Morales G., Ureña, F. (2008). *Remoción de contaminantes biorefractarios en aguas residuales industriales mediante métodos electroquímicos*. Quivera. *Revista de Estudios Territoriales*, 10(1) 1-15.
- Moreno A.I. (2017). *Degradación electroquímica de contaminantes emergentes de un efluentes de la industria farmacéutica*. Tesis de Maestría. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México.
- Moreno M.A. (2002). *Hepatotoxicidad asociada al uso crónico de paracetamol en pacientes sin factores de riesgo*. Elsevier, Volúmen. 21, número 5. pp. 167–168.
- Moreno V.C., Martínez J.M., Kravzov J., Pérez L.A., Moreno C., Altagracia-Martínez M. (2013). *Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente*. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Departamento de Sistemas Biológicos, Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco, CDMX, México.
- Moreno-Palacios A. V., Palma-Goyes R. E., Vazquez-Arenas J., Torres-Palma R.A. (2019). *Bench-scale reactor for Cefadroxil oxidation and elimination of its antibiotic activity using electro-generated active chlorine*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103173. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103173>.
- Morgan S. (1997). *Mejoras al comportamiento hidráulico de los reactores UASB y Filtro Sumergido Aerobio: Estudios de trazado a escala laboratorio y piloto*. [Tesis de

- Licenciatura no publicada]. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. CDMX, México.
- Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M., Kunz, U. (2019). Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment. *ChemBioEng Reviews*, 6(5), 142–156. <https://doi.org/10.1002/cben.201900021>.
- National Center for Biotechnology Information, National Library of Medicine (2021). PubChem Compound Summary for CID 33613, Amoxicillin. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin>.
- Nolasco S. (2014). Evaluación de la degradación de metronidazol en solución acuosa por peroxidación electroquímica con electrodos de Fe. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química, Toluca México.
- Norma Mexicana NMX-AA-087-SCFI-2010 Análisis de agua - evaluación de toxicidad aguda con *Daphnia magna*, straus (crustacea - cladocera) - método de prueba (cancela a la nmx-aa-087-scfi -1995). water analysis–acute toxicity evaluation with *Daphnia magna*, straus (crustacea – cladocera) test method.
- Pal A., Gin K.Y.-H., Lin A.Y.-C., Reinhard M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of The Total Environment*, 408(24), 6062–6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>.
- Palma-Goyes R.E., Vazquez-Arenas J., Ostos C., Ferraro F., Torres-Palma R.A., Gonzalez, I. (2016). Microstructural and electrochemical analysis of Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped-Ti/RuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> to yield active chlorine species for ciprofloxacin degradation. *Electrochimica Acta*, 213, 740–751. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.150>.
- Peng X., Yu Y., Tang C., Tan J., Huang Q., Wang Z. (2008). Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. *Science Total Environmental* 397:158-166.

- Pérez M., Lamanna V., Villalobos J., Bider A., Sáenz H., de Nucci G. (2001). Estudio Farmacocinético de dos formulaciones de Amoxicilina (500 mg T.I.D. en Cápsulas vs. 750 mg B.I.D. en tabletas dispersibles) en voluntarios humanos sanos. *Archivos Venezolanos de Farmacología y Terapéutica*, 20(1), 52-62.
- Pérez V., Guiñón J.L., García J. (1997). Libro: *Ingeniería Electroquímica*. Editorial: Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Quesada I. (2009). *Métodos no convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con productos farmacéuticos*. Tesis de Doctorado. Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Instituto Nacional Politécnico de Toulouse. Toulouse Francia.
- Quesada I., Jáuregui U.J., Wilhelm A.M., Delmas H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, vol. 40, núm. 3, septiembre-diciembre, pp. 173-179.
- Reichert G., Hilgert S., Fuchs S., Rodrigues J.C. (2019). Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution* 255, 113140. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>.
- Reyes H., Pérez V. (2011). Predicción de un modelo matemático en la distribución de tiempos de residencia para un reactor electroquímico tipo filtro prensa. *Revista: Entre ciencia y tecnología*. No. 5, pp 62-74, ISSN 1909-8367.
- Reyes H., Pérez V., Arias D.F. (2013). Comportamiento hidrodinámico de un reactor electroquímico tipo filtro prensa. *Revista Colombiana de Materiales*. No. 4, pp. 56-80.
- Richter D., Dünnbier U., Massmann G., Pekdeger A. (2007). Quantitative determination of three sulfonamides in environmental water samples using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1157 (1-2): 115-121.
- Rivera Iturbe F.F. (2012). Modelamiento y caracterización de un reactor electroquímico de flujo FM01-LC con electrodos tridimensionales estructurados. Trabajo de grado

(Doctorado en Química). Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. CDMX, México. <http://148.206.53.233/tesiuami/UAMI15544.pdf>.

Rodríguez A., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J. M. (2006). Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales. CITME. Dirección General de Universidades e Investigación.

Rodríguez M., Barrera C.E. (2020). Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua. Editorial: Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), Toluca, Estado de México, México. ISBN 978-607-633-188-0 (PDF). Capítulo 2: Tecnologías electroquímicas de oxidación avanzada.

Rodríguez R.L. (2013). Influencia de los fármacos presentes en el agua residual sobre la resistencia de la bacteria *Escherichia coli* y su eliminación por oxidación avanzada. Tesis de Doctorado. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.

Salas G. (2010). Tratamiento por oxidación avanzada (reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil. Revista Peruana De Química E Ingeniería Química, Volumen 13, número 1, páginas 30–38.

Sanchis S., Polo A., Tobajas M., Rodríguez J.J., Mohedano A.F. (2012). Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada. Universidad. Autónoma de Madrid, vol. 7, núm. 1, pp. 1–4.

Sang K., Jaeweon C., In K., Brett V., Shane S. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. Water Research 41:1013-1021.

Santibañez Villegas S.R. (2011). Determinación de la cinética de degradación de diclofenaco, ibuprofeno y su mezcla, a temperatura ambiente. Universidad Autónoma del Estado de México.

Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. (2007). Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). Environ International 33:596-601.

- Shestakova M., Vinatoru M., Mason T. J., Sillanpää M. (2015). Sonoelectrocatalytic decomposition of methylene blue using Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.008>.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (2007). *Principios de análisis instrumental*. 6ª Edición. Cengage Learning Editores.
- Sopaj F., Rodrigo M.A., Oturan N., Podvorica F.I., Pinson J., Oturan, M. A. (2015). Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 262, 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.100>.
- Spongberg A., Witter J. (2008). Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Science Total Environmental* 397:148-157.
- Tamtam F., Mercier F., Le Bot B., Eurin J., Dinh Q.T., Clément M. (2008). Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science Total Environmental* 393:84-95.
- Thomas K., Dye C., Schlabach M., Langford K. (2007). Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *Journal of Environmental Monitoring* 9:1410-1418.
- Toelzer R., Colli A.N., Bergmann M.E.H., Bisang J.M. (2012). Mass transfer studies in an electrochemical reactor with small interelectrode gaps, typical for drinking water disinfection. 63rd Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Praga, República Checa, 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.134>.
- Torres R., Grau J. (2007). *Introducción a la mecánica de fluidos y transferencia de calor con COMSOL® multiphysics* ISBN 978-84-61-7318-1, Editorial Addlink media software científico. Publicado en España.
- Torres R.A., Sarria V., Torres W., Peringer P., Pulgarin C. (2003). Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5- amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical–biological coupling, *Water Research*, vol. 37, pp. 3118-3124.

- Tran L.-H., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F. (2009 A). Electrolytic Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Creosote Solution Using Ti/ IrO<sub>2</sub> and Ti/ SNO<sub>2</sub> Circular Mesh Electrodes. *Journal of Environmental Engineering*, 135(10), 1051–1062. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000064](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000064).
- Tran L.-H., Drogui P., Mercier G., Blais, J.-F. (2009 B). Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1118–1129. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.012>.
- Trasatti S. (2000). Electrocatalysis: understanding the success of DSA<sup>®</sup>. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2377–2385. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00338-8](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00338-8).
- Trasatti S., Petrii O. A. (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63(5), 711–734. <https://doi.org/10.1351/pac199163050711>.
- Uluseker C., Kaster K.M., Thorsen K., Basiry D., Shobana S., Jain M., Kumar G., Kommedal R., Pala-Ozok I. (2021). A Review on Occurrence and Spread of Antibiotic Resistance in Wastewaters and in Wastewater Treatment Plants: Mechanisms and Perspectives. *Front Microbiology* 12:717809. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.717809>.
- Vercesi G.P., Rolewicz J., Comninellis C., Hinder J. (1991). Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal. *Thermochimica Acta*, 176, 31–47. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80257-j](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80257-j).
- Wang W., Lu Y., Luo H., Liu G., Zhang R., Jin, S. (2018). A microbial electro-fenton cell for removing carbamazepine in wastewater with electricity output. *Water Research*, 139, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.066>.
- Watkinson A., Murby E., Kolpin D., Costanzo S. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the Total Environment*. 407: 2711-2723.
- Yang S., Carlson K. (2003). Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes. *Water Research*. 37: 4645-4656.



Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 122 (3): 205-209.