



UNIVERSIDAD
DE GUANAJUATO

Campus Guanajuato

Estudio del proceso tipo electro-Fenton en presencia de ácido hipocloroso generado electrocatalíticamente y Fe(II) durante la incineración de compuestos farmacéuticos en soluciones acuosas

TESIS

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencia y Tecnología del Agua

Presenta

M.C. María Fernanda Murrieta Chagollán

Director:

Dr. José Luis Nava Montes de Oca

Agradecimientos.

A mis padres, Patricia y José Luis, por estar siempre presentes, apoyándome incondicionalmente en todas mis decisiones a lo largo de mi vida, este trabajo también es de ustedes.

A mis hermanos, Karla, César, Lili y Carlos, gracias por estar, especialmente en los días complicados. A Emiliano y Andrés, mi recarga de energía.

A cada uno de los miembros de mi familia, por todo el apoyo brindado.

A mi asesor, el Dr. José Luis Nava, gracias por acompañarme en el desarrollo de este trabajo, por las pláticas y el conocimiento compartido a lo largo de estos años que tenemos de conocernos.

Al Dr. Ignacio Sirés, por todo el apoyo brindado en el desarrollo de este trabajo y la oportunidad de trabajar en su equipo.

A Óscar, gracias por ser un excelente compañero.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, por el apoyo y amistad brindados.

A CONACYT por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo. A la Universidad de Guanajuato y al comité de apoyo al posgrado.

Declaratoria.

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del trabajo titulado:

Estudio del proceso tipo electro-Fenton en presencia de ácido hipocloroso generado electrocatalíticamente y Fe(II) durante la incineración de compuestos farmacéuticos en soluciones acuosas

María Fernanda Murrieta Chagollán

Autor de la tesis

Dr. José Luis Nava Montes de Oca

Director de la tesis

Miembros del honorable jurado; del examen que presenta María Fernanda Murrieta Chagollán para obtener el grado de Doctor en Ciencia y Tecnología del Agua:

Estudio del proceso tipo electro-Fenton en presencia de ácido hipocloroso generado electrocatalíticamente y Fe(II) durante la incineración de compuestos farmacéuticos en soluciones acuosas

Dr. Gilberto Carreño Aguilera
Presidente

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández
Secretario

Dr. Ignacio Sirés Sadornil
Vocal

Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbide
Vocal

Dr. Tzayam Pérez Segura
Vocal

Dr. Locksley Fabián Castañeda Ulloa
Suplente

Resumen.

La crisis de agua que se tiene actualmente a nivel mundial ha llevado a la búsqueda de soluciones que contribuyan a disminuir su contaminación. Actualmente existe una amplia variedad de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) detectados en el ambiente, dentro de los que se encuentran los compuestos farmacéuticos. Estos compuestos son considerados como contaminantes emergentes ya que actualmente no se tiene una regulación que limite su eliminación, resultando una fuente de contaminación difícil de prevenir. En este sentido, es importante el desarrollo de tecnologías que permitan su eliminación teniendo como principal objetivo disminuir los efectos negativos que estos pueden ocasionar. Una alternativa prometedora para la eliminación de esta clase de contaminantes son los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs), cuya capacidad de eliminación de COPs ha sido ampliamente estudiada, mostrando buenos resultados.

Este trabajo trata sobre el estudio de un proceso Tipo Fenton donde el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) de la reacción de Fenton convencional es sustituido por ácido hipocloroso (HClO) para la generación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) en el seno de la solución. Este proceso se empleó para el tratamiento de dos antibióticos, Sulfametoxazol (SMX) y Norfloxacino (NFX). Previo a los ensayos de degradación se planteó el modelo para la acumulación de HClO resolviendo las ecuaciones de transporte de masa acopladas a las ecuaciones de potencial y corriente. Los resultados obtenidos de las simulaciones se validaron con datos experimentales obtenidos de pruebas de acumulación de HClO en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC acoplado a un tanque de recirculación, en estas pruebas se utilizó un ánodo de óxidos metálicos Ti|Ir-Sn-Ru, un cátodo de acero inoxidable y se colocó un promotor de turbulencia en el espacio entre electrodos.

De la solución del modelo planteado fue posible obtener la distribución de concentración a lo largo del canal, correspondiente a la concentración en el seno de la solución, además, se obtuvo la distribución de la concentración en las zonas cercanas al electrodo de trabajo. De este análisis se observaron gradientes de concentración más significativos en dirección al ánodo, donde la especie electroactiva es consumida por la reacción electroquímica. Asimismo, se obtuvo la influencia de la reacción secundaria de

evolución de oxígeno en las eficiencias de corriente, mostrando que un 75% de la corriente es atribuido a dicha reacción. Los mejores resultados en términos de acumulación de HClO y eficiencias de corriente se obtuvieron para una concentración inicial de 35 mM Cl⁻, una densidad de corriente de 20 mA cm⁻², obteniendo valores de 12.2 mM HClO y una eficiencia del 23%.

La degradación del SMX se llevó a cabo mediante el proceso tipo electro-Fenton empleando una lámpara UVA. Las pruebas fueron realizadas para el tratamiento de 3 L de una solución de concentración 0.208 mM NFX (25 mg L⁻¹ COT), empleando dos medios de composición 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄ y 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, a pH 3, a un flujo de 180 L h⁻¹. En estos estudios se evaluó la influencia de la densidad de corriente y la concentración de catalizador, obteniendo una máxima eliminación de COT del 59% a $j = 15$ mA cm⁻² y 0.4 mM Fe²⁺ y una concentración de 15 mM NaCl.

Por otro lado, se llevó a cabo la degradación del compuesto NFX mediante el proceso tipo electro-Fenton haciendo uso de la luz solar como fuente de radiación UVA. Los ensayos se realizaron empleando un medio de composición 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, evaluando la influencia de la densidad de corriente, la concentración de catalizador y la concentración inicial de NFX. Asimismo, se realizaron estudios comparativos de degradación mediante los procesos oxidación anódica (OA-HClO), electro-Fenton (EF-HClO) y fotoelectro-Fenton (FEF-HClO). Por último, se llevó a cabo la degradación del NFX empleando agua residual real proveniente de un tratamiento secundario. Una mayor eliminación se obtuvo a una densidad de corriente de 15 mA cm⁻² y 0.4 mM Fe²⁺ alcanzando una remoción de COT de 46% con una eficiencia de corriente del 34%.

Abstract.

In recent years, the presence of persistent organic pollutants (POPs) in natural water sources has received more attention. Owing to their applications in human beings and animals, pharmaceutical compounds are one of the main pollutants that have been detected in the environment. Currently, there is no regulation that limits their elimination into the environment then these compounds are considered as emerging pollutants. In this context, in order to reduce the negative effects that these can cause, it is important to develop technologies that allow their elimination. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) have been showed their ability to remove efficiently these kinds of pollutants.

This work deals the study of a Fenton like process by using hypochlorous acid (HClO) and Fe(II) catalyst to yield hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) generation. This process was used for the treatment of two antibiotics, Sulfametoxazole (SMX) and Norfloxacin (NFX). Prior to the degradation experiments, a model for the HClO accumulation was developed by solving the mass transport equations coupled to potential and current distribution. The theoretical results were validated with experimental results. The HClO accumulation trials carried out in a flow plant equipped with a FM01-LC using an oxides Ti|Ir-Sn-Ru anode and stainless steel cathode with a turbulence promotor placed in the gap between electrodes.

The model allowed to obtain the bulk concentration along the fluid channel and the concentration distribution near to the working electrode. From this analysis it was possible to observe that concentration gradients were more noticeable toward the anode where the electrochemical reaction occur. On the other hand, the influence of the secondary oxygen evolution reaction (OER) was evaluated, showing that this reaction consumes 75% of the total current applied. The best results for HClO accumulation were achieved by using 35 mM Cl⁻ initial concentration and a current density of 20 mA cm⁻², reaching a concentration of 12.2 mM HClO and 23% current efficiency.

Sulfametoxazole (SMX) degradation was carried out by the Fenton like process using a UVA lamp. All trials were performed for the treatment of 0.208 mM SMX solution (25 mg L⁻¹) in two supporting electrolyte composition, 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄ and 15mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, pH 3 and 180 L h⁻¹. The influence of the current density applied,

and the catalyst concentration were evaluated, the highest total organic carbon (TOC) elimination was achieved in 15 mM NaCl, at 15 mA cm⁻² and 0.4 mM Fe²⁺, reaching 59% of COT removed.

Finally, the Norfloxacin (NFX) degradation was carried out by Fenton like process replacing the UVA lamp using the sun light as a UVA radiation source. These trials were carried out in a 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄ medium, in this study the influence of current density, catalyst concentration and initial NFX concentration were evaluated. In addition, comparative degradation studies were made by anodic oxidation (AO-HClO), electro-Fenton (EF-HClO), photoelectro-Fenton (PEF-HClO) and solar photoelectro-Fenton (PEF-HClO). Lastly, the degradation process by SPEF-HClO was carried out using sewage water as medium. The best results were obtained by applying 15 mA cm⁻² and 0.4 mM Fe²⁺ reaching 46% of COT removal and 35% of current efficiency.

De este trabajo de tesis se obtuvieron dos artículos científicos y un *review* publicados en revistas internacionales indexadas en el *Journal Citation Report*:

María F. Murrieta, Enric Brillas, José L. Nava, Ignasi Sirés. Photo-assisted electrochemical production of HClO and Fe²⁺ as Fenton-like reagents in chloride media for sulfamethoxazole degradation. *Separation and Purification Technology* 250, 2020, 117236. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117236>

María F. Murrieta, José L. Nava. Electrosynthesis of hypochlorous acid in a filter-press electrolyzer and its modeling in dilute chloride solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 982, 2021, 115286. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115286>

Oscar M. Cornejo, María F. Murrieta, Locksley F. Castañeda, José L. Nava. Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: A critical review. *Electrochimica Acta* 331, 2020, 155373. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135373>

Oscar M. Cornejo, María F. Murrieta, Locksley F. Castañeda, José L. Nava. Electrochemical reactors equipped with BDD electrodes: Geometrical aspects and applications in water treatment. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 25, 2021, 100935. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100935>

Índice	
Lista de figuras.	XI
Lista de tablas.	XVII
Introducción.	1
Justificación y planteamiento del trabajo.	3
Hipótesis.	5
Objetivo.	5
Objetivos particulares.	5
CAPÍTULO 1. Antecedentes.	7
<i>1.1 Compuestos farmacéuticos.</i>	7
Figura 1. Estructura característica de dos tipos de antibióticos, sulfonamida (izquierda) y quinolona (derecha).	8
<i>1.2 Contaminación del agua por compuestos farmacéuticos.</i>	8
<i>1.3 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada</i>	10
<i>1.3.1 Generación electroquímica de cloro activo.</i>	12
<i>1.3.2 Proceso tipo Fenton en presencia de ácido hipocloroso.</i>	13
<i>1.4 Caracterización de sistemas electroquímicos mediante modelado y simulación.</i>	14
CAPÍTULO 2. Modelo matemático de la generación de ácido hipocloroso para su uso en un proceso tipo-Fenton en una planta de flujo equipada con un reactor tipo filtro-prensa.	18
<i>2.1 Planteamiento del modelo.</i>	19
<i>2.1.1. Simulación hidrodinámica en la celda de flujo.</i>	19
<i>2.1.2 Reacciones electroquímicas consideradas en el modelo.</i>	21
<i>2.1.3 Balance de masa en la celda de flujo.</i>	22
<i>2.1.4 Distribución terciaria de corriente y potencial.</i>	25
<i>2.1.5 Tanque de recirculación acoplado al reactor filtro-prensa.</i>	26
<i>2.1.6 Simulación mediante CFD.</i>	28
CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental.	31
<i>3.1 Reactivos y equipos.</i>	31
<i>3.1.1 Reactivos.</i>	31
<i>3.1.2 Equipos analíticos.</i>	32

3.1.3. Planta de flujo empleada en los estudios de degradación de los compuestos farmacéuticos.	35
3.2 Metodología.	37
3.2.1 Síntesis de electrodo DSA de óxidos de Ir-Sn-Ru.	37
3.2.2 Detección de cloro activo.	38
3.2.3 Determinación de hierro disuelto.	39
3.2.4 Detección de compuestos intermediarios mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS).	39
3.2.5 Estudios de generación de cloro activo.	40
3.2.6 Degradación del compuesto Sulfametoxazol mediante fotoelectro-Fenton en presencia de HClO y Fe ²⁺	41
3.2.7 Estudios de degradación del compuesto Norfloxacin mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar en presencia de HClO y Fe ²⁺	42
CAPÍTULO 4. Simulación de un reactor tipo filtro-prensa acoplado a una planta de flujo para la generación de ácido hipocloroso.	46
4.1 Comportamiento hidrodinámico del reactor electroquímico.	46
4.2 Generación electroquímica del ácido hipocloroso y su modelado en soluciones diluidas de cloruro.	48
CAPITULO 5. Degradación del compuesto Sulfametoxazol mediante el proceso fotoelectro-Fenton en presencia de ácido hipocloroso y Fe (II) en una planta de flujo.	58
5.1. Generación de cloro activo empleando como medio 35 mM NaCl + 25 mM Na ₂ SO ₄	58
5.2. Degradación del compuesto Sulfametoxazol en un medio mixto de composición 25 mM Na ₂ SO ₄ + 35 mM NaCl.	60
5.3 Acumulación de cloro activo empleando como medio 45 mM Na ₂ SO ₄ + 15 Mm NaCl en presencia de Fe ²⁺	62
5.4 Degradación de Sulfametoxazol en 45 mM Na ₂ SO ₄ + 15 mM NaCl bajo condiciones de FEF.	65
5.5 Identificación de compuestos intermediarios generados en el proceso de oxidación del Sulfametoxazol.	68
CAPITULO 6. Mineralización del compuesto Norfloxacino mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar empleando ácido hipocloroso y Fe (II).	73
6.1. Influencia de la densidad de corriente durante el proceso FEFS-HClO.	73
6.2 Influencia de la concentración de catalizador durante el proceso FEFS-HClO.	75

6.3. Influencia de la concentración inicial de NFX durante el proceso FEFS-HClO.....	78
6.4. Estudio comparativo de los procesos OA-HClO, EF-HClO, FEF-HClO y FEFS-HClO.....	81
6.5. Degradación del compuesto NFX mediante FEFS-HClO empleando agua residual real.....	83
Conclusiones generales.....	89
Trabajo a futuro.....	92
Referencias.....	93

Lista de figuras.

Figura 1.1. Estructura característica de dos tipos de antibióticos, sulfonamida (izquierda) y quinolona (derecha).....	8
Figura 2.1. Dominio de simulación 3D dentro de la celda de flujo utilizado en las simulaciones considerando un promotor de turbulencia colocado en el espacio entre electrodos.....	19
Figura 2.2. Condiciones de frontera impuestas para la solución de la hidrodinámica dentro del reactor.....	21
Figura 2.3. Condiciones de frontera impuestas para la solución del transporte de masa en el dominio de simulación.....	24
Figura 2.4. Condiciones de frontera implementadas para la solución de las ecuaciones de corriente y potencial.....	26
Figura 2.5. Condiciones de frontera empleadas para la solución del balance de masa en el sistema con recirculación.....	28
Figura 2.6. Resultados del análisis de sensibilidad de malla evaluando la concentración de cloruro ($C_{Cl^{-},ave}$) a la salida del dominio de simulación variando el número y tamaño de elementos partiendo de grueso a extremadamente fino.....	29

Figura 3.1. Equipos empleados en estudios de micro-electrólisis: (a) celda de arreglo de tres electrodos, (b) motor de disco rotatorio y (c) potencióstato SP 150 Biologic®.....	33
Figura 3.2. Espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer-Lambda 35.....	33
Figura 3.3. Cromatógrafo Waters 600 empleado para el análisis de la concentración de los contaminantes.....	34
Figura 3.4. Equipo Shimadzu VCSN empleado para el análisis del carbono orgánico total.....	34
Figura 3.5. Cromatógrafo iónico empleado en el análisis de iones.....	35
Figura 3.6. Despiece de la celda de flujo empleada en los estudios de degradación.....	36
Figura 3.7. Sistema empleado en los estudios de acumulación de cloro activo.....	37
Figura 3.8. Sistema empleado en las pruebas de incineración de compuestos farmacéuticos mediante: (a) FEF-HClO y (b) FEFS-HClO.....	37
Figura 3.9 Reacción de oxidación del compuesto DPD indicador de cloro activo.....	38
Figura 4.1. Resultados obtenidos de la simulación de las ecuaciones de momento en el canal de flujo: a) trayectoria del fluido dentro del dominio para 200 líneas de flujo, b) campo de velocidad.....	47
Figura 4.2. Perfiles de velocidad obtenidos de la solución de la hidrodinámica a diferentes distancias del canal de flujo, con una velocidad normal de entrada $u = 0.47 \text{ m s}^{-1}$	48
Figura 4.3. Campo de concentración del ion cloruro dentro del reactor electroquímico aplicando valores de j de 5 y 20 A m^{-2} , para valores de concentración inicial de Cl^- de 15 y 35 mM , 30°C , y un flujo de 180 L h^{-1} . Los datos fueron tomados de las simulaciones CFD a un tiempo de electrólisis de 2 h, empleando un reactor filtro-prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ti Ir-Sn-Ru, un cátodo de acero inoxidable y un promotor de turbulencia posicionado en el espacio entre electrodos.....	50

Figura 4.4. Perfil de concentración, flux, densidad de corriente para la oxidación del cloruro y REO en la zona adyacente al electrodo, $C_{Cl^-,w}$, N_{Cl^-} , j_{Cl^-} , y j_{REO} , respectivamente, aplicando densidades de corriente de 5 y 20 mA cm⁻². Resultados obtenidos para una concentración inicial de 35 mM, 30 °C y un flujo de 180 L h⁻¹.....51

Figura 4.5. Resultados obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento: (a) decaimiento de cloruro, (b) acumulación de ácido hipocloroso, (c) eficiencia de corriente y (d) consumo energético. Los datos fueron obtenidos para el tratamiento de soluciones de una concentración inicial de cloruro de 15 mM, 30 °C y un flujo de 180 L h⁻¹. Se utilizó un reactor filtro prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, con un promotor de turbulencia posicionado en el espacio entre electrodos. Los datos experimentales están marcados por símbolos y las líneas solidas están referidas a los datos obtenidos de las simulaciones.....53

Figura 4.6. Resultados obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento: (a) decaimiento de cloruro, (b) acumulación de ácido hipocloroso, (c) eficiencia de corriente y (d) consumo energético. Los datos fueron obtenidos para el tratamiento de soluciones de una concentración inicial de cloruro de 35 mM, 30 °C y un flujo de 180 L h⁻¹. Se utilizó un reactor tipo filtro prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, con un promotor de turbulencia posicionado en el espacio entre electrodos. Los datos experimentales están marcados por los símbolos, las líneas solidas están referidas a datos obtenidos de las simulaciones.....55

Figura 5.1. Influencia de la densidad de corriente en la generación de cloro activo a lo largo del tiempo de electrólisis durante el tratamiento de 3.0 L de 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄ a pH 3 y 30°C, empleando un reactor filtro-prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable un área electroactiva de 64 cm⁻², trabajando a j de 15 mA cm⁻² y 180 L h⁻¹.....59

Figura 5.2. Decaimiento normalizado de la concentración de (a) de SMX y (b) COT a diferentes tiempos de electrólisis en el tratamiento de 3.0 L de soluciones de 0.208 mM (25 mg L⁻¹ COT) en un medio de 25 mM Na₂SO₄ + 35 mM NaCl a pH 3 y 30°C, aplicando una

j de 15 mA cm^{-2} y 3.2 L min^{-1} mediante los procesos: AO-HClO (en ausencia de Fe^{2+}); y FEF en presencia de 0.4 y 0.5 mM Fe^{2+} aplicando luz UVA mediante una lámpara de 160 W . En el interior de la Figura 6.2a se muestra el análisis de la cinética de decaimiento del SMX.....61

Figura 5.3. Acumulación de cloro activo durante el proceso OA-HClO (en ausencia de Fe^{2+}) y el proceso tipo FEF (a diferentes concentraciones de Fe^{2+} en presencia de lámpara UVA de 160 W) durante el tratamiento de 3 L de solución en un medio de $45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 15 \text{ mM NaCl}$ a $\text{pH } 3$, aplicando una j de 15 mA cm^{-2} y un flujo de 3.2 L min^{-1}63

Figura 5.4. Decaimiento normalizado de la concentración de Fe^{2+} a lo largo de la electrólisis durante el tratamiento de 3.0 L de una solución 0.208 mM SMX en un medio de $45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 15 \text{ mM NaCl}$ a $\text{pH } 3$ y 30°C , una j 15 mA cm^{-2} y 180 L h^{-1} . Mediante dos diferentes procesos: (a) EF-HClO con 0.3 mM Fe^{2+} y (b) FEF-HClO variando la concentración de catalizador.....64

Figura 5.5. Decaimiento normalizado de la concentración de (a) SMX y (b) COT a lo largo del tiempo de tratamiento mediante el proceso tipo-FEF para 3.0 L de una solución 0.208 mM SMX en un medio mixto de $45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 15 \text{ mM NaCl}$ en presencia de 0.4 mM Fe^{2+} a $\text{pH } 3$, manteniendo las mismas condiciones mostradas en la Figura 5.2. La gráfica mostrada en la Figura 5.5 (a) presenta el análisis de la cinética de eliminación del SMX.....66

Figura 5.6. Influencia de la concentración de catalizador en el decaimiento de la concentración de (a) SMX y (b) COT en el tratamiento de 3.0 L de una solución de 0.208 mM SMX en un medio mixto de $45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 15 \text{ mM NaCl}$ a $\text{pH } 3$ mediante el proceso tipo-FEF manteniendo las mismas condiciones mostradas en la Figura 5.2. La gráfica mostrada en la Fig. 5.6 (a) presenta el análisis de la cinética de eliminación del SMX.....68

Figura 5.7. Ruta de degradación propuesta para la oxidación del compuesto Sulfametoxazol mediante un proceso tipo Fenton en presencia de HClO.....70

Figura 6.1. Efecto de la densidad de corriente a lo largo del tiempo en (a) el decaimiento de la concentración del NFX, (b) COT normalizado, (c) porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético por g de COT para el tratamiento de 3 L de una solución de 0.312 mM NFX (20 mg L⁻¹ COT) en un medio 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄ a pH 3 mediante el proceso FEFS-HClO en presencia de 0.4 mM Fe²⁺ en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable a un caudal de 180 L h⁻¹75

Figura 6.2. Efecto de la concentración de catalizador en (a) el decaimiento normalizado de la concentración de NFX, (b) concentración de COT, (c) porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético por gramo de COT a lo largo del tiempo durante el tratamiento de 3 L de una solución de 0.312 mM NFX (20 mg L⁻¹ COT) en un medio 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄ a pH 3, mediante el proceso FEFS-HClO en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, aplicando una densidad de corriente de 15 mA cm⁻² y caudal de 180 L h⁻¹78

Figura 6.3. Influencia de la concentración inicial de NFX en el (a) decaimiento normalizado de la concentración, (b) concentración de COT, (c) eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético por gramo de COT a lo largo del tiempo durante el tratamiento de 3 L de solución mediante FEFS-HClO en un medio 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, una concentración de 0.4 mM Fe²⁺ a pH 3 en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, aplicando una densidad de corriente de 15 mA cm⁻² y caudal de 180 L h⁻¹80

Figura 6.4. Decaimiento normalizado de (a) la concentración de NFX, (b) concentración de COT, (c) eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético a lo largo del tiempo de electrólisis mediante los procesos OA-HClO, EF-HClO, FEF-HClO y FEFS-HClO para el tratamiento de un volumen de 3 L de solución 0.312 mM NFX (20 mg L⁻¹ COT), en un medio de composición 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, a pH 3, en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de

acero inoxidable, aplicando una j de 15 mA cm^{-2} y una velocidad de flujo de 180 L h^{-1} . Para los procesos Fenton se empleó una concentración de 0.4 mM Fe^{2+} 83

Figura 6.5. Decaimiento normalizado de (a) la concentración de NFX, (b) concentración de COT, (c) eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético a lo largo del tiempo de electrólisis mediante FEFS-HClO durante el tratamiento de 3 L de solución 0.312 Mm NFX ($20 \text{ mg L}^{-1} \text{ COT}$) en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, a $\text{pH } 3$, 0.4 Mm Fe^{2+} , aplicando una j de 15 mA cm^{-2} , una velocidad de flujo de 180 L h^{-1} en dos medios: $15 \text{ Mm NaCl} + 45 \text{ Mm Na}_2\text{SO}_4$ y agua real.....85

Lista de tablas.

Tabla 3.1. Reactivos empleados en la síntesis del ánodo empleado en la investigación.....	31
Tabla 3.2. Reactivos empleados en los estudios de degradación.....	32
Tabla 3.3. Antibióticos empleados en los estudios de degradación.....	32
Tabla 3.4. Caracterización del agua real empleada.....	43
Tabla 5.1. Resultados obtenidos en el tratamiento de 3 L de una solución 0.208 mM SMX a pH 3 y 30°C en planta pre-piloto equipada con reactor tipo FM01-LC con un electrodo de óxidos de Ti Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable. Se muestran las constantes cinéticas de pseudo-primer orden, porcentaje de COT removido y consumo energético.....	62
Tabla 6.1. Resultados obtenidos en el tratamiento de durante la incineración del antibiótico Norfloxacino mediante el proceso FEFS-HClO empleando un ánodo de óxidos Ti Ir-Sn-Ru. Se muestran las constantes aparentes de eliminación, porcentaje de COT y ECM.....	86

Introducción.

En los últimos años se ha tenido un incremento significativo en la demanda de agua para consumo humano e industrial ocasionando la generación de grandes cantidades de aguas residuales con altos índices de contaminación. La baja eficiencia mostrada por métodos convencionales de tratamiento, aunado a la diversa naturaleza de los contaminantes presentes, ha ocasionado que estos persistan en las aguas residuales y en el ambiente. Recientemente, se ha tenido un mayor interés en los compuestos farmacéuticos por su naturaleza recalcitrante, clasificados dentro de los contaminantes más tóxicos.

Por sus aplicaciones en seres humanos y animales, el alto consumo de estos ha ocasionado su liberación al ambiente a través de excreciones de forma no metabolizada o como metabolitos activos, resultando una forma de contaminación difícil de reducir. A pesar de ser liberados en bajas concentraciones (ng L^{-1}), su capacidad de bioacumulación los convierte en un riesgo para los ecosistemas y seres vivos (Mirzaei et al. 2017; Sim et al. 2011).

Métodos convencionales de tratamiento han mostrado ser poco eficientes en la eliminación de compuestos farmacéuticos, al mismo tiempo que estos generan residuos tóxicos de difícil disposición (Jones et al., 2005). Como alternativa a los tratamientos convencionales, los procesos de oxidación avanzada (POAs) han expuesto buenas eficiencias de eliminación de COPs, sin embargo, estos presentan algunas desventajas como, el manejo de químicos peligrosos y condiciones de operación complejas (Wang & Zhuan, 2020).

El uso de PEOAs se tienen como una alternativa prometedora gracias a la generación in situ de agentes oxidantes encargados de la degradación, evitando el manejo de compuestos tóxicos. Los PEOAs han sido ampliamente estudiados en el tratamiento de compuestos farmacéuticos presentes en aguas, mostrando altas eficiencias de eliminación, llevando a su completa mineralización (Homem & Santos 2011; Dirany et al. 2010). Dentro de los PEOAs más estudiados se tienen los procesos Fenton, como el electro-Fenton (EF), fotoelectro-Fenton (FEF) y fotoelectro-Fenton solar (FEFS) (Brillas et al. 2008; Brillas et al. 2009; García-Segura & Brillas, 2014).

La composición de las aguas residuales es un factor importante por considerar cuando se emplean PEOAs para su tratamiento. La presencia de ciertos compuestos puede llevar a la generación de agentes oxidantes adicionales capaces de participar en el proceso de degradación. La presencia de cloruro (Cl^-) en la mayoría de las aguas residuales puede llevar a la generación de cloro activo cuando se emplean PEOAs, participando en la eliminación de los contaminantes presentes. Recientemente, se han realizado estudios que muestran la evidencia de un proceso tipo Fenton en presencia de cloro activo. Este proceso lleva a cabo la generación electroquímica del HClO mediante la oxidación del Cl^- , el HClO sustituye al H_2O_2 en la reacción Fenton, y en presencia de una concentración de catalizador (Fe(II)) da lugar a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ (Aguilar et al., 2017, Candeias et al., 1994; Kishimoto & Sugimura, 2010; Kishimoto et al., 2013).

El presente trabajo evalúa la capacidad del proceso tipo electro-Fenton en presencia de HClO (EF-HClO) para la eliminación de compuestos farmacéuticos. Como primera parte, se presenta el estudio teórico y experimental de la generación de cloro activo (HClO) evaluando la hidrodinámica, el transporte de masa y la distribución de corriente y potencial. A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas realizadas para el tratamiento de dos antibióticos, Sulfametoxazol y Norfloxacin mediante el proceso tipo electro-Fenton.

Justificación y planteamiento del trabajo.

Uno de los problemas ambientales más importantes en la actualidad es la crisis de agua. El incremento en la demanda de agua para su uso doméstico e industrial ha llevado a una grande producción de aguas residuales con altos índices de contaminación, desafortunadamente, una gran variedad de contaminantes se encuentra presentes en estas aguas, ocasionando que algunos de estos no sean eliminados completamente mediante métodos de tratamiento. El sector industrial es uno de los principales generadores de contaminantes y aguas residuales. Por sus aplicaciones para el tratamiento de enfermedades en seres humanos y animales, la industria farmacéutica se ha posicionado dentro de las más importantes a nivel mundial.

El rápido incremento demográfico aunado al uso desmedido de compuestos farmacéuticos ha ocasionado que estos compuestos se encuentren en el ambiente. Una vez consumidos, estos son evacuados mediante orina y heces y puestos en contacto con las aguas residuales domésticas y de hospitales, además, también pueden ser eliminados directamente por las fábricas de producción. Gracias a nuevas técnicas analíticas, ha sido posible detectar una gran variedad de fármacos presentes en el suelo y agua, generando una mayor atención sobre la presencia de estos en el ambiente, así como en los efectos adversos que estos pueden ocasionar.

Actualmente, estos compuestos son considerados contaminantes emergentes, ya que no se tienen regulados, y, al ser diseñados para resistir su biodegradación, son continuamente liberados al ambiente causando su bioacumulación. Los fármacos pueden encontrarse en el ambiente en su forma original o como metabolitos activos, a pesar de encontrarse en bajas concentraciones, estos pueden contribuir a serios problemas ambientales. Derivado de los efectos tóxicos que estos pueden ocasionar, es importante el desarrollo de tecnologías y métodos de tratamiento cuyo principal objetivo sea la eliminación de estos contaminantes, evitando su contacto con fuentes naturales de agua y con ello el daño a seres vivos.

Procesos convencionales de tratamiento han mostrado bajas eficiencias en términos de eliminación de fármacos. En este contexto, los PEOAs han tenido mayor atención en el tratamiento de aguas residuales con contaminantes orgánicos provenientes de la industria

farmacéutica. Dentro de los PEOAs se encuentran los procesos Fenton, en estos procesos se lleva a cabo la generación electroquímica de H_2O_2 empleando Fe (II) como catalizador para la generación de radicales $\cdot OH$ como principal agente oxidante. El uso de estos procesos en el tratamiento de aguas residuales tiene como desventaja la presencia de cloro activo en la mayoría de estas lo cual puede llevar a la descomposición del H_2O_2 y disminuir la eficiencia del proceso. Como alternativa al proceso Fenton convencional, se plantea el uso de un proceso tipo Fenton sustituyendo el H_2O_2 por HClO para la generación de radicales $\cdot OH$. Dicho proceso se presenta como una buena opción para el tratamiento aguas residuales con contaminantes farmacéuticos aprovechando el cloro presente en aguas residuales reales.

Es importante mencionar que en temas de remediación de aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica queda un gran trabajo por hacer, el uso de estas tecnologías electroquímicas permite estudiar la degradación de una extensa variedad de compuestos logrando disminuir el gran impacto que estos tienen hacia el ambiente y como consecuencia a los seres vivos.

El presente estudio tiene como objetivo evaluar la capacidad de degradación de contaminantes orgánicos provenientes de la industria farmacéutica mediante un proceso tipo Fenton en presencia de HClO, con el fin de que este pueda ser utilizado en el tratamiento de aguas residuales reales, aprovechando la concentración de cloruro presente en la mayoría de ellas. Es importante mencionar que el uso de este proceso evitará el uso de electrodos de difusión de gas utilizados comúnmente en los procesos EF, FEF y SFEF.

Hipótesis.

La caracterización del proceso tipo electro-Fenton en presencia de ácido hipocloroso permitirá establecer las condiciones adecuadas de hidrodinámica, densidad de corriente, concentración de catalizador y concentración inicial del contaminante, para la mineralización de los antibióticos SMX y NFX.

Objetivo.

Caracterizar el proceso tipo electro-Fenton en presencia de ácido hipocloroso para el tratamiento de los antibióticos SMX y NFX.

Objetivos particulares.

- I. Caracterizar de forma experimental la capacidad de generación de cloro activo para el proceso tipo electro-Fenton en un reactor filtro prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ir-Sn-Ru.
- II. Desarrollar un modelo de generación de cloro activo mediante la evaluación de la distribución de corriente terciaria y comparar con datos obtenidos de forma experimental.
- III. Evaluar de forma experimental el proceso tipo fotoelectro-Fenton para la mineralización del antibiótico SMX en una planta pre-piloto equipada con un reactor filtro prensa empleando un ánodo de óxidos de Ir-Sn-Ru.
- IV. Caracterizar de forma experimental el proceso tipo fotoelectro-Fenton solar para el tratamiento del antibiótico NFX empleando el ánodo de óxidos de Ir-Sn-Ru.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

CAPÍTULO 1. Antecedentes.

1.1 Compuestos farmacéuticos.

El rápido avance en el campo de la medicina aunado al uso de compuestos farmacéuticos (CFs) en seres humanos y animales en el tratamiento de enfermedades ha ocasionado un incremento importante en la producción y consumo de fármacos en los últimos años. Actualmente existe una amplia variedad de CFs, con más de 3000 sustancias activas en el mercado (González-González et al. 2022; Redshaw et al. 2008; Rivera-Utrilla et al. 2013; Sim et al. 2010).

Los CFs son moléculas complejas cuya estructura puede variar de tamaño y funcionalidad, estos compuestos se caracterizan por tener un peso molecular ente 200 a 1500-100 Da. Por lo general, son moléculas polares cuyas propiedades fisicoquímicas están determinadas por el pH del medio donde se encuentran. Por sus aplicaciones en el tratamiento de enfermedades, los CFs son diseñados para resistir la degradación, ocasionando que estos sean altamente persistentes en medios acuosos. De acuerdo con su funcionalidad y actividad biológica, los CFs pueden ser clasificados como antibióticos, analgésicos, antiinflamatorios, antihistamínicos, entre otros. (Calisto & Esteves, 2009; Kümmerer, 2009; Rivera-Utrilla et al., 2013).

Los antibióticos se encuentran dentro de los CFs más consumidos. Su estructura química puede contener diferentes grupos funcionales, y, dependiendo del pH del medio en el que se encuentren, un mismo compuesto puede presentar especies químicas con diferentes propiedades fisicoquímicas y funcionalidad. Estas moléculas pueden encontrarse en su forma neutra, catiónica, aniónica o dipolar, y son clasificados de acuerdo con su estructura y actividad biológica. Actualmente se tienen diferentes grupos de antibióticos incluyendo las β -lactamas, penicilinas, quinolonas, tetraciclinas, sulfonamidas, imidazoles, entre otros (Hommem & Santos, 2011; Kümmerer 2009a; Kümmerer 2009b; Ohno et al. 2010). La Figura 1 presenta la estructura característica de dos tipos de antibióticos.

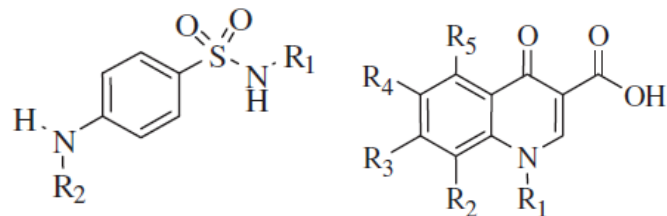


Figura 1.1. Estructura característica de dos tipos de antibióticos, sulfonamida (izquierda) y quinolona (derecha).

A lo largo de los años, los antibióticos han sido ampliamente usados en el tratamiento de enfermedades ocasionadas por virus, hongos y bacterias, inhibiendo su crecimiento. Actualmente, existen alrededor de 250 compuestos diferentes clasificados como antibióticos, con aplicaciones en la medicina y veterinaria (Hutchings et al. 2019, Kümmerer and Henninger, 2003; Kümmerer 2009; Manzetti & Ghisi 2014). El consumo de antibióticos ha ido aumentando a nivel mundial, mostrando un incremento cercano al 65%, originando un mayor interés en el estudio de los efectos adversos que estos pueden ocasionar. (Klein et al., 2018; Klein et al., 2021).

Diversos estudios se han enfocado en investigar las consecuencias del uso desmedido de antibióticos, evaluando los efectos tóxicos que estos pueden ocasionar en el medio ambiente y seres vivos. Dentro de los efectos dañinos que se han encontrado se tienen alteraciones a la morfología, metabolismo y al sistema reproductor de algunas especies acuáticas. Sin embargo, una de las principales preocupaciones que se tiene es la resistencia que ciertos patógenos pueden desarrollar a los antibióticos, disminuyendo la habilidad de estos compuestos en el tratamiento de enfermedades (Bottoni et al., 2010; Finley et al., 2013; Jiang et al., 2022; Singer et al., 2016; Zhang et al., 2022).

1.2 Contaminación del agua por compuestos farmacéuticos.

Como consecuencia de sus aplicaciones en seres humanos y animales, la producción y consumo de compuestos farmacéuticos ha tenido un incremento significativo en los últimos años. Actualmente, no se tiene un dato exacto sobre el consumo de estos, sin embargo, se estima que puede ser de cientos de toneladas al año. Al ser diseñados para cumplir con una función biológica son resistentes a su degradación, ocasionando que estos sean eliminados

de forma no metabolizada o como metabolitos activos. La actividad biológica con la que cuentan estos compuestos juega un papel importante no solo para cumplir su función principal, ya que, una vez liberados pueden interferir en el ambiente en el que se encuentren causando efectos negativos, siendo una fuente potencial de contaminación (Bound & Voulvoulis 2004; Gossens et al. 2005; Khetan & Collins, 2007; Sarmah et al, 2006; Sim et al. 2011).

Los CFs son considerados como contaminantes emergentes ya que, actualmente sus concentraciones en cuerpos de agua no se encuentran reguladas, provocando su continua liberación en el ambiente. En los años 90s, el desarrollo de nuevas tecnologías analíticas permitió su detección causando un mayor interés en estudiar la presencia de estos contaminantes en el ambiente, principalmente en fuentes naturales de agua. Existen diferentes fuentes antropogénicas de contaminación por CFs, siendo la eliminación de estos contaminantes por medio de la orina y heces de animales y seres humanos una de las principales (Bottoni et al., 2010).

Una amplia variedad de compuestos activos ha sido detectada en aguas residuales municipales, efluentes de hospitales, plantas de tratamiento de aguas residuales (PTA), así como en aguas superficiales y subterráneas. Dentro de los principales compuestos detectados se tienen analgésicos, antibióticos, ansiolíticos, entre otros. A pesar de las bajas concentraciones (ng/L y µg/L), su alta persistencia puede llevar a su bioacumulación, causando efectos nocivos en el medio ambiente y seres vivos (Campagnolo et al. 2002; Hernando et al. 2006; Hommem & Santos, 2011; Jones et al. 2006; Khetan & Collins 2007; Vanderford et al. 2003)

A pesar de la habilidad que estos CFs han mostrado para combatir enfermedades, recientemente se ha tenido un mayor interés en los efectos tóxicos que estos pueden ocasionar. Una de las principales preocupaciones es la resistencia que ciertas bacterias han desarrollado frente a los fármacos originando la necesidad de desarrollar nuevas moléculas para el tratamiento de enfermedades, sin embargo, esto se convierte en un tema a considerar ya que no es una tarea sencilla. Resulta un tanto inevitable que estos compuestos sean

desechados, sin embargo, el desarrollo de tecnologías para su eliminación permitirá disminuir su liberación al ambiente.

Diversos autores han estudiado la capacidad de eliminación de esos contaminantes mediante métodos convencionales de tratamiento, sin embargo, estos han mostrado bajos porcentajes de eficiencia de eliminación, reportando que estos permanecen en un 60-90% en el medio después del tratamiento. Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías capaces de eliminar de manera eficaz los CFs se vuelve un tema relevante (Jones et al. 2005; Nikolaou et al. 2007; Stackelberg et al., 2004; Majumber et al. 2019).

1.3 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada.

Los PEOAs han mostrado un mayor interés en el tratamiento de contaminantes orgánicos ya que presentan ciertas ventajas frente a métodos convencionales (Brillas et al., 2009; Espinoza et al., 2016; Poyatos et al., 2010). Los PEOAs se caracterizan por la generación in situ de agentes altamente oxidantes, principalmente el radical $\cdot\text{OH}$, capaces de eliminar la materia orgánica presente en solución. En estos procesos, el material de electrodo define la vía de generación del radical $\cdot\text{OH}$ la cual puede ocurrir de dos maneras, en la superficie del electrodo (radicales heterogéneos) o bien en la solución por la adición de un catalizador (homogéneos). La generación de radicales $\cdot\text{OH}$ heterogéneos mediante la reacción de oxidación del agua, Ec. 1.1, tiene lugar cuando se emplean electrodos no activos como el diamante dopado con boro (BDD), este proceso es conocido como oxidación anódica. Por otro lado, el uso de electrodos activos, como el Pt, donde la generación de $\cdot\text{OH}$ en la superficie no se lleva a cabo, es necesario la adición de un catalizador para dar lugar a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ homogéneos en la solución (Comminelis, 1994; Coria et al., 2018; Florenza et al., 2014; Moreira et al., 2017; Sirés & Brillas, 2012).



Dentro de los procesos que llevan a cabo la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ homogéneos se tienen el EF, FEF y FEFS. En estos procesos la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ es mediada por la reacción que ocurre entre el H_2O_2 producido en el cátodo mediante la reducción de oxígeno, Ec. 1.2, y la adición de un catalizador, por lo general la especie Fe(II), Ec. 1.3.

(Brillas y Martínez, 2015; Cornejo & Nava, 2021; Sirés et al., 2014). Estos procesos han sido ampliamente estudiados en el tratamiento de contaminantes orgánicos como los fármacos, mostrando su eficiente capacidad de eliminación (Coria et al., 2016, 2018; Gou et al., 2021; Homen & Santos, 2011; Liu et al., 2018; Sirés & Brillas 2012; Özcan et al., 2016).



Además de la generación in situ del H_2O_2 , los procesos electroquímicos presentan ciertas ventajas frente al proceso Fenton convencional, como la regeneración parcial del catalizador mediante la reducción catódica de la especie Fe(III) , Ec. 1.4. El uso de estos procesos debe tener en cuenta la adición adecuada de catalizador, pues un exceso de este favorece la reacción parásita donde los radicales $\cdot\text{OH}$ son consumidos por el catalizador, disminuyendo la eficiencia del proceso, Ec. 1.5 (Oturán et al., 2018)



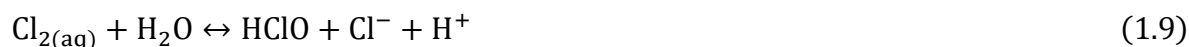
Por otro lado, una desventaja de los procesos EF es aparición de complejos formados con las especies de Fe(III) . En este sentido, los procesos FEF y FEFS han mostrado ser capaces de eliminar de estos complejos mediante el uso de una fuente de radiación UVA, llevando a cabo la regeneración del catalizador y la producción adicional de radicales $\cdot\text{OH}$ en solución, Ec. (1.6)-(1.7). Diversos estudios han demostrado la capacidad de eliminación de COPs mediante estos procesos, siendo uno de los PEOAs más eficientes (Espinoza et al., 2016; Pérez et al., 2017; Sirés et al., 2014; Thiam et al., 2005).



El uso de estas tecnologías se vuelve bastante prometedor ya que permiten estudiar la degradación de una gran diversidad de contaminantes orgánicos teniendo como objetivo disminuir el gran impacto que estos provocan al ambiente y seres vivos.

1.3.1 Generación electroquímica de cloro activo.

La presencia de ion Cl^- en la mayoría de las aguas residuales ha tenido un mayor interés durante el tratamiento de COPs mediante procesos electroquímicos, donde la generación de especies de cloro activo se vuelve un tema a considerar. El cloro activo es generado mediante la reacción electroquímica de oxidación del Cl^- (ROC), Ec. 1.8, obteniendo una mezcla de tres especies, cloro (Cl_2), hipoclorito (ClO^-) y ácido hipocloroso (HClO), donde la especie predominante es determinada por el pH del medio. La especie Cl_2 ($E^\circ = 1.36 \text{ V/SHE}$) predomina a valores de $\text{pH} < 3$, su hidrólisis lleva a la producción de HClO ($E^\circ = 1.49 \text{ V vs SHE}$) predominando en un rango de $3 < \text{pH} < 8$, Ec. 1.9, y finalmente, la hidrólisis del HClO , Ec. 1.10, conduce a la generación de ClO^- ($E^\circ = 0.89 \text{ V vs SHE}$) la cual predomina a $\text{pH} > 8$ (Panizza & Cerisola, 2009). En este contexto, el poder de oxidación en presencia de cloruro resulta ser más efectivo en condiciones de un medio ácido, donde la especie HClO predomina.



El material de electrodo empleado en la generación de cloro activo determinará la concentración de estas especies, los ánodos mayormente utilizados en estos procesos son los conocidos como dimensionalmente estables (DSA) (Trassati, 1987). Estos, han mostrado una alta estabilidad química y mecánica, sin embargo, tienen como desventaja la reacción de evolución de oxígeno (REO) que ocurre de forma simultánea a la oxidación del cloruro (Neodo et al., 2012; Over, 2012; Trassati, 2000). Además, es importante considerar que estos procesos pueden llevar a la formación de ciertos subproductos derivados del cloro, como el

clorato (ClO_3^-) y el perclorato (ClO_4^-), ya que pueden resultar dañinos para los seres vivos (Zhou et al., 2018).

1.3.2 Proceso tipo Fenton en presencia de ácido hipocloroso.

Recientemente se ha tenido evidencia de un proceso similar al Fenton convencional, donde el H_2O_2 es sustituido por HClO , que en presencia del catalizador Fe^{2+} lleva a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, Ec. 1.11 (Aguilar et al., 2017; Kisimoto & Sugimura, 2010; Kisimoto et al., 2013).



Aguilar et al. (2017) estudio la degradación del colorante Acid Yellow 36 obteniendo buenos resultados en términos de eliminación de color y mineralización del contaminante. Otro trabajo realizado para la degradación del colorante Acid Red 1 mediante este proceso mostró buenas eficiencias, obteniendo una completa eliminación de color y una eliminación de materia orgánica del 60%.

Es importante mencionar que este proceso se presenta como una alternativa prometedora al proceso Fenton convencional, ya que, las especies de cloro se encuentran presentes en la mayoría de las aguas residuales. Asimismo, las aguas residuales provenientes de la industria farmacéutica contienen concentraciones de Cl^- , resultado del uso de compuestos como el NaCl en los procesos de síntesis (Gupta et al., 2005), o bien por la presencia de sustituyentes clorados en la estructura de ciertos compuestos farmacéuticos, como es el caso del cloranfenicol. Aunado a esto, es importante tener en cuenta que, el uso de un proceso Fenton convencional en presencia de cloro activo conduce a menores eficiencias, resultado de la reacción de descomposición del H_2O_2 en presencia de HClO , Ec. 1.12 (Oturán et al., 2018).



1.4 Caracterización de sistemas electroquímicos mediante modelado y simulación.

Además del desarrollo de tecnologías que permitan la eliminación de contaminantes orgánicos mediante procesos electroquímicos, es importante contar con reactores bien diseñados que faciliten su aplicación a nivel laboratorio e industrial, mostrando buenos rendimientos en términos de eliminación de contaminantes y consumos energéticos. En este sentido, es importante entender el proceso desde el punto de vista de la ingeniería electroquímica llevando a cabo una adecuada caracterización y estudio de las variables que afectan el ambiente de reacción. El uso de técnicas de modelado y simulación ha permitido llevar a cabo la caracterización adecuada de los fenómenos que influyen en la cinética electroquímica, tales como, la hidrodinámica, el transporte de masa y la distribución de corriente y potencial (Cornejo et al., 2020; Rivera et al., 2021).

Actualmente, se tienen reportados varios trabajos sobre caracterización de reactores electroquímicos, así como su validación con resultados obtenidos de forma experimental (Castañeda & Nava, 2019; Castañeda et al., 2017; Pérez et al., 2013; Pérez et al., 2014). Estos estudios incluyen la evaluación del comportamiento hidrodinámico dentro del reactor electroquímico mediante la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes (NS) bajo condiciones de flujo laminar, y, por otro lado, el comportamiento hidrodinámico bajo condiciones de régimen turbulento, evaluado mediante la solución de las ecuaciones NS promediadas en el Reynolds (RANS por sus siglas en inglés). De forma simultánea a las ecuaciones de NS se resuelve la correspondiente ecuación de continuidad. Estos estudios permiten obtener el campo de velocidad dentro del reactor electroquímico obteniendo los valores locales de velocidad, además, es posible observar la trayectoria de los elementos del fluido identificando comportamientos no deseados como la presencia de caminos preferenciales, recirculación y zonas de baja velocidad.

Dentro de la caracterización hidrodinámica se tienen los estudios para la obtención de curvas de distribución de tiempos de residencia (DTR). Existen diversas técnicas que permiten obtener las curvas DTR, sin embargo, la técnica de impulso es una de las más empleadas. Esta consiste en la inyección de una concentración conocida de un trazador inerte dentro del reactor, evaluando su concentración a la salida de este a lo largo del tiempo. La obtención de las curvas DTR mediante modelado y simulación es obtenida mediante la

solución de la ecuación de difusión convección en estado transitorio. Con el objetivo de validar los resultados obtenidos de la caracterización teórica de la hidrodinámica, el uso de técnicas para la obtención de las curvas DTR se vuelve fundamental en la caracterización de reactores electroquímicos, haciendo posible la detección de comportamientos no deseados dentro del reactor que lleven a bajas eficiencias en los procesos. Diversos estudios han reportado la caracterización de reactores electroquímicos llevando a cabo su validación mediante datos experimentales, elucidando que las técnicas de modelado y simulación resultan ser una herramienta muy útil para predecir el comportamiento del fluido dentro de la celda (Castañeda & Nava, 2019; Cruz-Díaz et al., 2014; Rivera et al., 2010; Sandoval et al., 2016).

Para que la reacción electroquímica tenga lugar, es necesario el transporte de la especie electroactiva del seno de la solución hacia la superficie del electrodo, por lo que resulta importante llevar a cabo la caracterización del transporte de masa en reactores electroquímicos. El uso de herramientas de modelado y simulación ha permitido llevar a cabo la caracterización del transporte de masa. Gracias a la influencia que tiene el comportamiento hidrodinámico, las ecuaciones de transporte de masa se resuelven acoplado la solución de las ecuaciones de momento. De esta caracterización es posible obtener la distribución de la concentración dentro del canal de flujo, así como gradientes de concentración hacia el electrodo y coeficientes de transferencia de masa. Diversos estudios han realizado la caracterización del transporte de masa en reactores para su uso en procesos electroquímicos, enfocándose en la geometría del reactor y de los electrodos empleados (Cruz-Díaz et al., 2012; Nava et al., 2007; Pérez et al., 2015; Rivero et al., 2010; Rivero et al., 2012).

Dentro de la caracterización de reactores electroquímicos, es importante realizar estudios que permitan evaluar la distribución de corriente y potencial, ya que esta afecta de forma directa la cinética electroquímica y con ello el rendimiento del proceso. La distribución de potencial en la solución es obtenida mediante la solución de la ecuación de Laplace, y esta permite obtener la distribución de corriente mediante la ley de Ohm de la conductancia iónica. Dependiendo del sistema electroquímico y de las condiciones de frontera se pueden obtener tres tipos de distribución de corriente, primaria, secundaria y terciaria (Pérez et al., 2013). En el equilibrio, cuando la transferencia de carga y masa no se presentan, la

distribución de potencial y corriente es determinada por la geometría del reactor y la posición de las paredes aislantes, la condición de frontera implementada está dada por el potencial de la solución adyacente al electrodo, en la práctica este potencial se refiere al potencial de circuito abierto (OCP). Para el caso secundario, los gradientes de concentración son poco significativos, por lo tanto, la reacción electroquímica depende únicamente de la transferencia de carga, donde los valores locales de densidad de corriente (j) están relacionados a un sobrepotencial en el electrodo, considerando cinéticas tipo Butler-Volmer. Asimismo, cuando la reacción electroquímica depende de ambos, transferencia de carga y masa, los valores de j consideran un sobrepotencial de concentración (Pérez & Nava, 2014; Pérez et al., 2015; Rivero et al., 2018; Rosales & Nava, 2017).

CAPÍTULO 2

Modelo matemático de la generación de ácido hipocloroso para su uso en un proceso tipo Fenton en una planta de flujo equipada con un reactor tipo filtro prensa.

CAPÍTULO 2. Modelo matemático de la generación de ácido hipocloroso para su uso en un proceso tipo-Fenton en una planta de flujo equipada con un reactor tipo filtro-prensa.

El uso PEOAs en el tratamiento de contaminantes persistentes precisa el buen diseño de reactores electroquímicos que garanticen un entorno de reacción controlado, asegurando su buen rendimiento en términos de eficiencias de eliminación, consumo energético y costos del proceso. En este sentido, el uso de herramientas de modelado y simulación se ha vuelto fundamental en la caracterización de reactores electroquímicos, evaluando el comportamiento hidrodinámico, transporte de masa y distribución de corriente y potencial.

Uno de los procesos más estudiados en el tratamiento de COPs ha sido el proceso electro Fenton convencional, sin embargo, ha sido demostrado que, la presencia de cloro activo conduce a menores eficiencias del proceso. Gracias a la presencia de cloruros en la mayoría de las aguas residuales, se plantea como alternativa un proceso tipo Fenton en el que, el H_2O_2 es sustituido por el HClO para la generación de $\cdot OH$. El uso de este proceso lleva al estudio y caracterización de la generación de cloro activo en el sistema electroquímico.

En este contexto, el presente capítulo presenta el planteamiento del modelo matemático para la generación de cloro activo en el reactor comercial FM01-LC equipado con un ánodo de óxidos metálicos Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, colocando un promotor de turbulencia en el espacio entre electrodos. El modelo plantea la simulación de la hidrodinámica dentro del reactor mediante la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes promediadas en el Reynolds utilizando el modelo de turbulencia $k-\epsilon$. Además, se presenta la solución del transporte de masa para la generación de cloro activo obtenida de la ecuación de difusión-convección, donde la distribución de concentración en la interfase del electrodo está ligada a la distribución de corriente y potencial mediante una función de pared. Se realizó un caso de distribución de corriente terciario resolviendo las ecuaciones de masa y potencial de forma simultánea. Los resultados obtenidos del modelo planteado para la generación de cloro activo fueron validados con resultados experimentales.

2.1 Planteamiento del modelo.

Para la obtención de la hidrodinámica, transporte de masa y distribución de corriente y potencial, se resolvieron las ecuaciones de transporte correspondientes dentro del reactor electroquímico. El dominio de simulación mostrado en la Figura 2.1 consideró cuatro canales de distribución de flujo posicionados a la entrada y salida del canal, además, un promotor de turbulencia posicionado en el espacio entre electrodos.

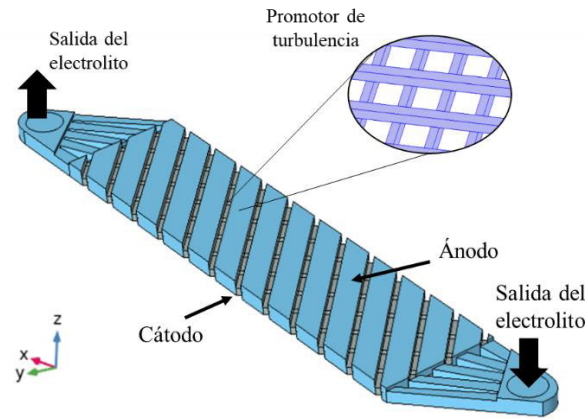


Figura 2.1. Dominio de simulación 3D dentro de la celda de flujo utilizado en las simulaciones considerando un promotor de turbulencia colocado en el espacio entre electrodos.

2.1.1. Simulación hidrodinámica en la celda de flujo.

La presencia del promotor de turbulencia en el canal de flujo conduce a la generación de cambios de dirección del fluido, comportamientos rotacionales y la inestabilidad del fluido. En este contexto, la simulación de la hidrodinámica dentro de la celda de flujo se resolvió mediante las ecuaciones de Navier-Stokes promediadas en el Reynolds, Ec. 2.1, con la correspondiente ecuación de continuidad, Ec. 2.2, considerando un modelo de turbulencia $k-\varepsilon$ (Rivera et al., 2015).

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot ((\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)) \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.2)$$

donde \mathbf{u} es el vector de velocidad promedio, P la presión promedio, μ viscosidad y μ_T viscosidad turbulenta definida como:

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2.3)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)k = \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right) + P_k - \rho \varepsilon \quad (2.4)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\varepsilon = \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right) + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (2.5)$$

donde k define la energía cinética turbulenta y ε es la velocidad de disipación de la energía turbulenta. P_k es un término de generación de energía y C_μ (0.09), $C_{\varepsilon 1}$ (1.44), $C_{\varepsilon 2}$ (1.92), σ_k (1), σ_ε (1.3) son constantes adimensionales obtenidas del ajuste de datos en flujos turbulentos.

En las zonas cercanas a la pared la velocidad decrece rápidamente, por lo tanto, es necesario el uso de una función de pared que permita obtener una solución en estos límites, dicha función se tiene definida como:

$$u^+ = 5.5 + \frac{1}{\kappa} \ln y^+ \quad (2.6)$$

donde u^+ es la velocidad adimensional normal a la pared, κ es la constante de von Karman, y^+ es la distancia adimensional a la pared, $y^+ = \rho u_\tau y / \mu$, donde u_τ describe la velocidad de fricción como $u_\tau = C_\mu^{1/4} \sqrt{k}$, y y es la distancia desde la pared (Versteeg & Malalasekera, 1995).

Para la solución de las Ecs. (2.1)-(2.6) se plantearon las correspondientes condiciones de frontera mostradas en la Figura 2.2, las cuales consisten en lo siguiente:

- En la entrada del reactor se empleó una velocidad normal definida como $\mathbf{u} = -U_0 \mathbf{n}$, donde U_0 es la velocidad promedio a la entrada y \mathbf{n} es el vector normal. Los valores de entrada de k_0 y ε_0 fueron determinados a partir de la intensidad turbulenta I_T y la escala de longitud

turbulenta, L_T , de acuerdo con: $k_0 = 3/2 (U_0 I_T)^2$ y $\varepsilon_0 = C_\mu^{3/4} k^{3/2} / L_T$. El valor de L_T se obtuvo de la siguiente expresión, $L_T = 0.07r$ con un radio de entrada $r = 0.006$ m, I_T fue definida como 0.05.

- A la salida del reactor, $[-P + (\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T)]n = -nP_0$, donde P_0 es la presión a la salida del dominio. La energía cinética y la velocidad de disipación fueron consideradas como: $\nabla \varepsilon \cdot \mathbf{n} = 0$ y $\nabla k \cdot \mathbf{n} = 0$.

- La velocidad, u^+ para los demás límites está definida por la Ec. (2.6) a una distancia y^+ del dominio.

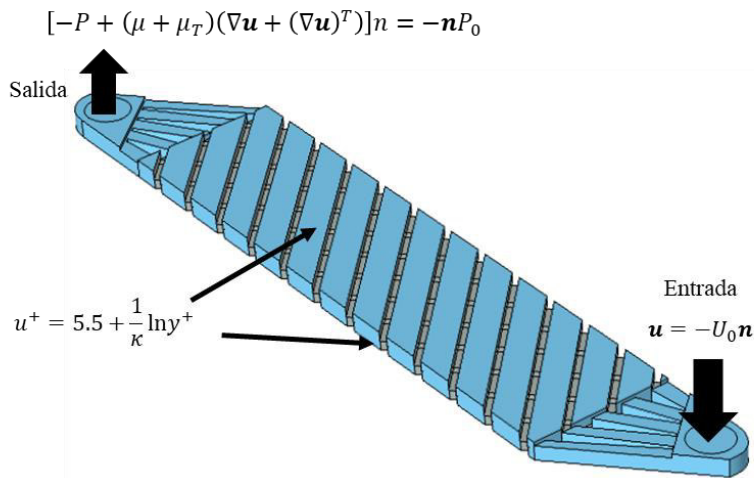
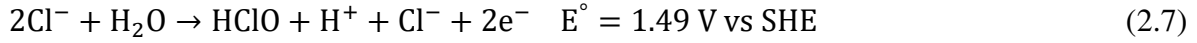


Figura 2.2. Condiciones de frontera impuestas para la solución de la hidrodinámica dentro del reactor.

2.1.2 Reacciones electroquímicas consideradas en el modelo.

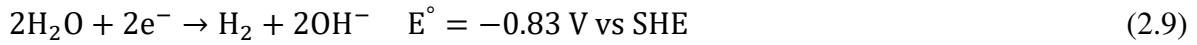
El modelo planteado busca describir la generación de cloro activo (HClO como especie principal) para su posterior aplicación en el tratamiento de contaminantes farmacéuticos empleando el proceso tipo Fenton. El proceso inicia con la reacción de oxidación del ion Cl^- en el ánodo llevando a la generación de Cl_2 , Ec. (1.8), seguido de su hidrólisis para la formación de HClO, Ec. (1.9). Teniendo bajo consideración que la especie HClO predomina, se planteó una reacción global Ec. (2.7).



Adicional a la reacción de generación de cloro, se consideró la reacción de evolución de oxígeno (REO) en el ánodo, Ec. (2.8), la cual ocurre de forma simultánea. Es importante mencionar que las Ecs. (2.7) y (2.8) son tomadas en cuenta en la solución de las ecuaciones de transporte de masa y distribución de corriente y potencial.



En el caso del cátodo, únicamente la reacción de evolución de hidrógeno (REH) fue considerada, Ec. (2.9).



2.1.3 Balance de masa en la celda de flujo.

La distribución de concentración de las especies de interés, Cl^- y HClO , se obtuvo mediante la solución de la ecuación de difusión-convección en régimen turbulento, Ec. 2.10, considerando los valores locales de velocidad obtenidos de la solución de la hidrodinámica.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i + D_{i,T}) \nabla C_i - \mathbf{u} \cdot \nabla C_i = 0 \quad (2.10)$$

donde C_i es la concentración promedio de la especie i , \mathbf{u} es el vector velocidad promedio, D_i y $D_{i,T}$ se refiere al coeficiente de difusión regular y turbulento, respectivamente. En este modelo, $D_{i,T}$ fue evaluado mediante el modelo Kays-Crawford y el número de Schmidt turbulento ($\text{Sc}_T = \mu_i / \rho D_{i,T}$) (Weigand et al. 1997):

$$\text{Sc}_T = \left\{ \frac{1}{2\text{Sc}_{T\infty}} + \frac{0.3\mu_T}{\sqrt{\text{Sc}_{T\infty}\rho D}} - \left(0.3 \frac{\mu_T}{\rho D}\right)^2 [1 - \exp(-\rho D / (0.3\mu_T \sqrt{\text{Sc}_{T\infty}}))] \right\}^{-1} \quad (2.11)$$

el parámetro $\text{Sc}_{T\infty}$ se consideró con un valor de 0.85 (Weigand et al., 1997).

En un proceso electroquímico es importante tener en consideración la distribución de concentración de la especie de interés en la zona adyacente al electrodo de trabajo. De forma similar al estudio de la hidrodinámica, el modelo Launder-Spalding ha sido adaptado para la

solución del transporte de masa en la interfase del electrodo, obteniendo la distribución de concentración en estas regiones mediante el uso de funciones de pared. Para la solución de las ecuaciones de transporte de masa se consideraron las funciones de pared mostradas en las Ecs. (2.12) y (2.13) (Rivero et al., 2018).

$$C_i^+ = S_{cT} \left(\frac{1}{\kappa} \ln y^+ + 5.5. + P_c \right) \quad (2.12)$$

$$C_i^+ = \frac{(C_{i,w} - C_i) C_\mu^{1/4} \kappa^{1/2}}{N_{i,w}} \quad (2.13)$$

donde C_i^+ es la concentración adimensional del componente i , S_{cT} es el número de Schmidt turbulento, μ_T la viscosidad turbulenta, κ la constante de von Karman, $C_{i,w}$ la concentración en la región cercana a la pared y C_i la concentración a una distancia y^+ , $N_{i,w}$ es el flux hacia el electrodo de trabajo y P_c el factor que describe las resistencias cercanas a la pared:

$$P_{c_i} = A \left[\left(\frac{S_{c_i}}{S_{cT}} \right)^{3/4} - 1 \right] \quad (2.14)$$

donde A es una constante empírica obtenida del ajuste de datos experimentales (Rivero et al., 2015).

Es importante mencionar que el modelo planteado considera las funciones de pared únicamente para describir el transporte de masa del ion Cl^- del seno de la solución a la superficie del electrodo.

Las correspondientes condiciones de frontera para resolver las ecuaciones de transporte de masa se sintetizan en la Figura 2.3, y son descritas a continuación:

- A la entrada del reactor:

$C_{Cl^-} = C_{Cl^-,0}$, donde $C_{Cl^-,0}$ es la concentración a la entrada del ion cloruro a cualquier tiempo.

$C_{HClO} = C_{HClO,0}$, donde $C_{HClO,0}$ es la concentración a la entrada del HClO a cualquier tiempo.

- En el ánodo:

El flux del ion Cl^- , N_{Cl^-} , está definido como:

$$-D_{\text{Cl}^-} \frac{\partial C_{\text{Cl}^-}}{\partial \xi} = N_{\text{Cl}^-} = \frac{j_{\text{Cl}^-,0} \left(\frac{C_{\text{Cl}^-,w}}{C_{\text{Cl}^-}} \right) \exp\left(\frac{\eta}{b_{\text{Cl}^-}}\right)}{2F}$$

donde $j_{\text{Cl}^-,0}$ es la densidad de corriente de intercambio para la reacción de oxidación de cloruro, 2 es el número de electrones transferidos según la Ec. 1.8 y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

El flux de la especie HClO , N_{HClO} , está definido como: $N_{\text{HClO}} = -N_{\text{Cl}^-}$.

- A la salida del reactor:

$$\mathbf{n} \cdot (D_{\text{Cl}^-} + D_{\text{Cl}^-,T}) \nabla C_{\text{Cl}^-} = 0$$

$$\mathbf{n} \cdot (D_{\text{HClO}} + D_{\text{HClO},T}) \nabla C_{\text{HClO}} = 0$$

- Una condición de cero flux en las otras fronteras.

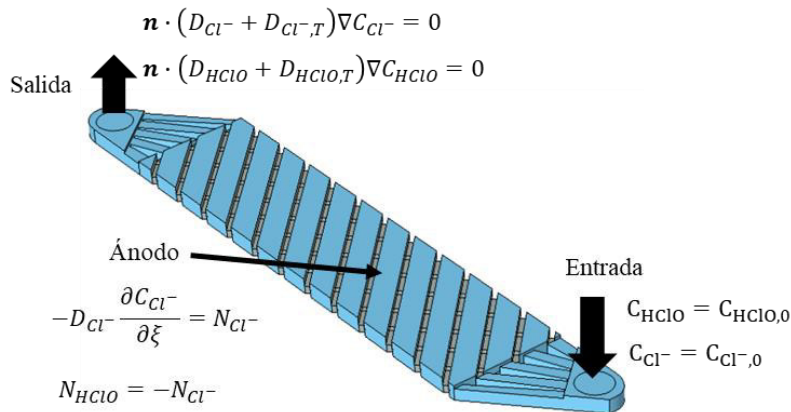


Figura 2.3. Condiciones de frontera impuestas para la solución del transporte de masa en el dominio de simulación.

La condición inicial para resolver el balance de masa es:

$C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-}(t = 0)$, donde $C_{\text{Cl}^-}(t = 0)$ se refiere a la concentración inicial del ion cloruro.

Para el caso del HClO, la condición inicial es $C_{HClO}(t = 0) = 0$.

2.1.4 Distribución terciaria de corriente y potencial.

La cinética de las reacciones está relacionada a un potencial y corriente en el electrodo. El potencial eléctrico de la solución es definido por la ecuación de Laplace, Ec. 2.15.

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (2.15)$$

Mientras que, los cálculos de distribución de corriente son obtenidos de la ley de Ohm de la conductancia iónica, Ec. 2.16:

$$\mathbf{J} = -\kappa \nabla \varphi \quad (2.16)$$

donde \mathbf{J} es el vector de densidad de corriente, κ es la conductividad iónica de la solución, y φ es el potencial eléctrico.

Las correspondientes condiciones de frontera planteadas para resolver las ecuaciones de potencial y corriente se muestran en la Figura 2.4 y son descritas a continuación:

- En el ánodo, el proceso de oxidación del ion Cl^- y la REO fueron consideradas en los cálculos como:

$$-\kappa_s \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = j_{Cl^-} + j_{REO} = j_{Cl^-,0} \left(\frac{C_{Cl^-,w}}{C_{Cl^-}} \right) \exp\left(\frac{\eta}{b_{Cl^-}}\right) + j_{0,0ER} \exp\left(\frac{\eta}{b_{REO}}\right)$$

Esta condición de frontera incluye el sobrepotencial de concentración para el ion Cl^- , $\left(\frac{C_{Cl^-,w}}{C_{Cl^-}}\right)$, presente en concentraciones diluidas. El sobrepotencial de concentración para la REO no se considera en el modelo ya que el agua se encuentra en exceso.

- Como condición de frontera en el cátodo se planteó únicamente la REH descrita como:

$$-\kappa \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = j_{REH} = -j_{0,REH} \exp\left(\frac{-\eta}{b_{REH}}\right)$$

- En las fronteras restantes una condición de cero flux:

$$-\kappa \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = 0$$

donde ξ es la normal a la superficie, $j_{Cl^-}, j_{O,REO}, j_{O,REH}$, se refieren a las densidades de corriente de intercambio de ROC, REO y REH, respectivamente. Por otro lado, las variables $b_{Cl^-}, b_{REO}, b_{REH}$ se refieren a la pendiente Tafel de las reacciones ROC, REO, y REH, respectivamente.

El sobrepotencial en el electrodo está definido como $\eta = \varphi_M - \varphi - \varphi_{OCP}$, donde φ_M es el potencial del electrodo, φ_{OCP} se refiere al potencial de circuito abierto. Es importante mencionar que la solución de las Ecs. 2.10 y 2.15 consideran un término de sobrepotencial de concentración, $\left(\frac{C_{Cl^-},w}{C_{Cl^-}}\right)$, en la condición de frontera impuesta en el ánodo, por tanto, ambas ecuaciones se resolvieron de forma simultánea.

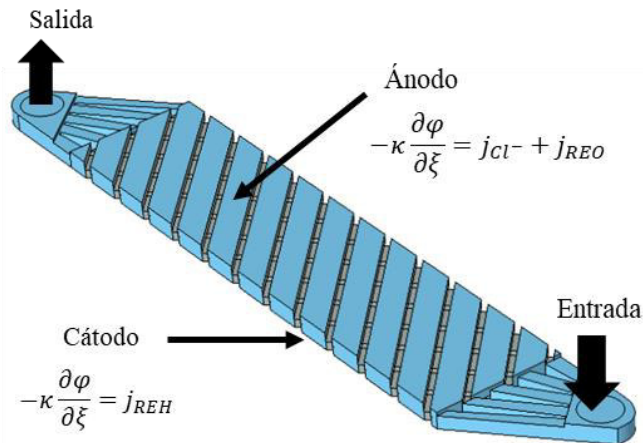


Figura 2.4. Condiciones de frontera implementadas para la solución de las ecuaciones de corriente y potencial.

2.1.5 Tanque de recirculación acoplado al reactor filtro-prensa.

Con el objetivo de evaluar el decaimiento de la concentración del ion Cl^- y la generación del $HClO$ a lo largo del tiempo, es necesario acoplar el tanque de recirculación al reactor electroquímico para la obtención del balance de masa en la planta de flujo.

Para resolver el balance de masa acoplado al tanque de recirculación se consideró el sistema mostrado en la Figura 2.6. La solución de las ecuaciones de masa en el sistema en batch con recirculación considera lo siguiente: (i) el volumen de la celda de flujo es menor que el volumen del tanque, (ii) el HClO es generado únicamente en la celda de flujo, (iii) un tanque de mezcla perfecta es considerado. En este contexto, la ecuación del balance de masa para el tanque de recirculación se tiene como, Ec. 2.17:

$$\frac{dC_{i,T}}{dt} = \left(\frac{Q}{V}\right) (C_{i,R} - C_{i,T}) \quad (2.17)$$

donde R representa la condición a la salida del reactor, Q es la velocidad de flujo, y V es el volumen de la solución tratada. $C_{i,T}$ se refiere a la concentración del componente i en el tanque al tiempo t , considerada como condición de frontera a la entrada del reactor. Por otro lado, $C_{i,R}$ es la concentración de entrada al tanque de recirculación, obtenida mediante la integración de la concentración a la salida de la celda electroquímica, Ec. 2.18:

$$C_{i,R} = \frac{1}{A_s} \int_{A_s} C_{i,R} dA_s \quad (2.18)$$

donde A_s es el área transversal a la salida del reactor. La Figura 2.5 muestra el diagrama del sistema considerado y las correspondientes condiciones de frontera planteadas.

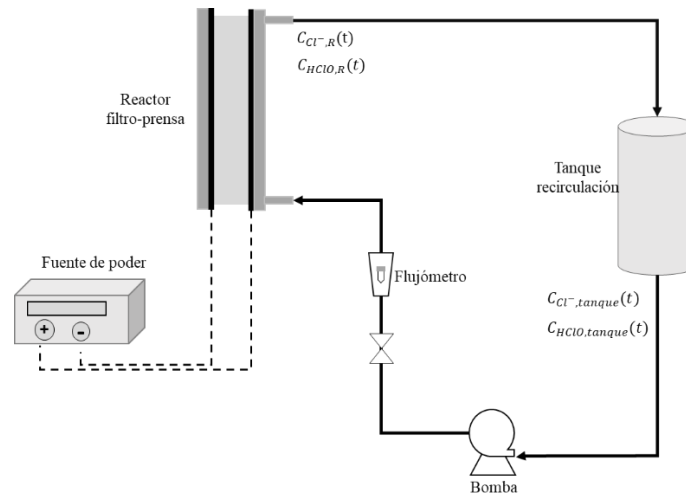


Figura 2.5. Condiciones de frontera empleadas para la solución del balance de masa en el sistema con recirculación.

Las condiciones iniciales para resolver el balance de masa en el tanque de recirculación, Ec. 2.17, son las siguientes:

$$C_{Cl^-,T} = Cl_{Cl^-}(t = 0)$$

$$C_{HClO,T} = 0$$

2.1.6 Simulación mediante CFD.

Las ecuaciones del modelo se resolvieron numéricamente mediante el método de elemento finito utilizando el software comercial COMSOL Multiphysics® 5.5, una computadora con dos procesadores Intel® Xeon™ 2.30 GHz, con 96 GB de RAM y un sistema de operación de 64-bits. En el presente estudio se trabajó con el reactor comercial FM01-LC acoplado a un sistema con recirculación, Figura 2.5.

La solución de las ecuaciones de transporte se obtuvo mediante el método de elemento finito, por lo que resulta primordial realizar los estudios correspondientes para una selección adecuada de malla que garantice la precisión de los cálculos. En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis de sensibilidad de malla variando el tamaño y número de elementos de dominio, este estudio consistió en evaluar la solución de las ecuaciones de transporte en una coordenada del dominio hasta no observar cambios importantes en los resultados. La malla seleccionada fue aquella donde la solución se mostró independiente del mallado.

La Figura 2.6 muestra los resultados obtenidos del análisis de sensibilidad de maya evaluando la concentración promedio a la salida del dominio de simulación. De este análisis, se seleccionó un tamaño de malla fino con 6 005 864 elementos tetraédricos, implementando un tamaño de elemento más fino en la zona próxima al electrodo de trabajo con 64 142 elementos tetraédricos y un tamaño aproximado de 2×10^{-5} m. El solucionador seleccionado fue el método iterativo GMRES con una tolerancia relativa de 1×10^{-3} .

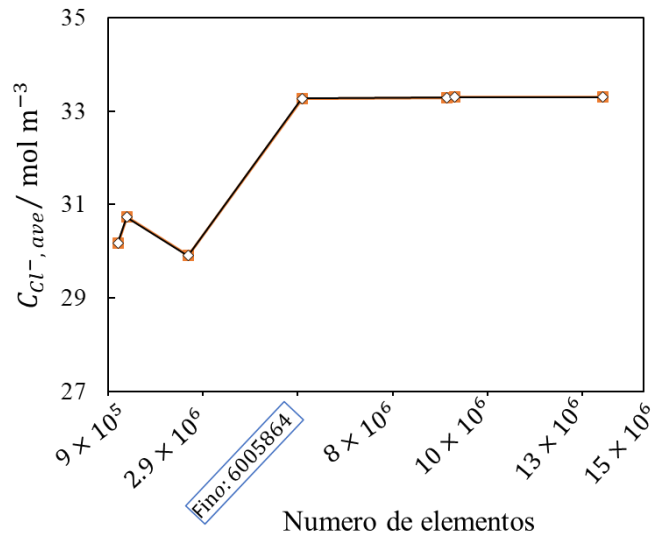


Figura 2.6. Resultados del análisis de sensibilidad de malla evaluando la concentración de cloruro ($C_{Cl^{-},ave}$) a la salida del dominio de simulación variando el número y tamaño de elementos partiendo de grueso a extremadamente fino.

CAPÍTULO 3

Desarrollo experimental.

CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental.

El presente capítulo describe de forma precisa las propiedades de reactivos, equipos y metodología empleada en el desarrollo de esta investigación.

3.1 Reactivos y equipos.

3.1.1 Reactivos.

Teniendo como objetivo favorecer la generación de cloro activo, en esta investigación se empleó un electrodo tipo DSA como ánodo. Los reactivos utilizados en la síntesis se enlistan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reactivos empleados en la síntesis del ánodo empleado en la investigación.

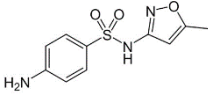
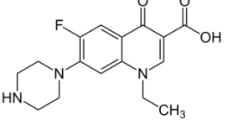
Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Ácido hexacloroirídico hidratado	(H ₂ IrCl ₆ •xH ₂ O)	424.97	99.9	Sigma Aldrich
Tetracloruro de Estaño	SnCl ₄	260.52	<=100	Sigma Aldrich
Cloruro de Rutenio hidratado	RuCl ₃	207.43	<=100	Sigma Aldrich
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192.12	99	Sigma Aldrich
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	60.07	99.8	Sigma Aldrich

La Tabla 3.2 muestra los reactivos empleados en los estudios de degradación, así como los utilizados en métodos analíticos. El presente trabajo llevó a cabo estudios sobre la mineralización de dos compuestos farmacéuticos, SMX y NFX, algunas de sus características se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.2. Reactivos empleados en los estudios de degradación.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Cloruro de sodio	NaCl	58.44	99	Panreac
Sulfato de sodio anhidro	Na ₂ SO ₄	142.04	99.8	Fermont
Sulfato de hierro heptahidratado	FeSO ₄ •7H ₂ O	287	99	Fluka
Dietil-p-fenilendiamina	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	164.25	99	Sigma Aldrich
1,10.Fenantrolina	C ₁₂ H ₈ N ₂	180.21	99	Alfa aesar

Tabla 3.3. Antibióticos empleados en los estudios de degradación.

Nombre	Sulfametoxazol	Norfloxacin
Estructura molecular		
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₃
Masa molecular (g/mol)	253.2	319.33
Marca/Pureza	>99%, Sigma Aldrich	>99%, Sigma Aldrich

3.1.2 Equipos analíticos.

Los estudios de micro-electrólisis se realizaron en una celda de arreglo de tres electrodos con una capacidad de 50 mL, Figura 3.1(a), empleando un electrodo de disco rotatorio de óxidos de Ir-Sn-Ru acoplado en un Compact Pine Rotator (CPR), Figura 3.1(b), modelo AFCPRB con 50/60 Hz de potencia y una capacidad de velocidad de rotación de 100 a 8000 rpm. Para la obtención de las curvas de polarización se utilizó un potenciostato SP 150 Biologic®, Figura 3.1(c), empleando el software EC-Lab®.

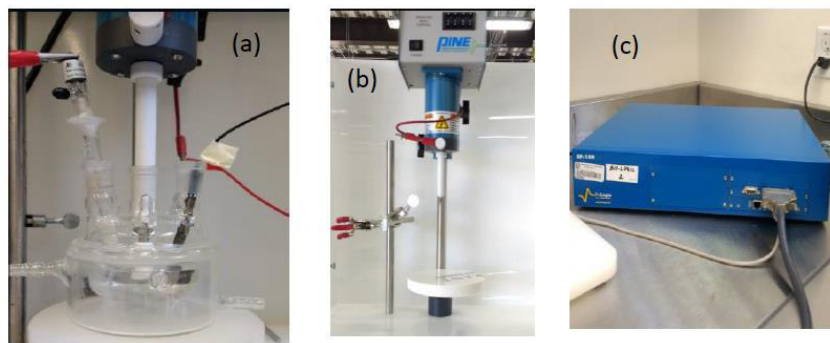


Figura 3.1. Equipos empleados en estudios de micro-electrólisis: (a) celda de arreglo de tres electrodos, (b) motor de disco rotatorio y (c) potenciostato SP 150 Biologic®.

Técnicas colorimétricas fueron empleadas en el análisis de cloro activo y seguimiento hierro disuelto, para su detección se utilizó un espectrofotómetro UV-visible de la marca Perkin Elmer-Lambda 35, Figura 3.2, el equipo fue conectado un PC para la obtención de los datos.



Figura 3.2. Espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer-Lambda 35.

La cinética de degradación de los contaminantes se siguió mediante cromatografía líquida de fase reversa de alta precisión (HPLC) utilizando el cromatógrafo Waters 600 acoplado a un detector de arreglo de diodos Waters 996, Figura 3.3. Para el seguimiento de la concentración de SMX se acopló una columna BDS Hypersil C18, 250 mm × 4.6 mm (i.d), trabajando a una temperatura de 30°C, un flujo de 1.0 mL min⁻¹, utilizando una fase móvil de composición 70:30 (v/v) acetonitrilo/agua (10 mM KH₂PO₄, pH 3) haciendo la lectura a $\lambda=270$ nm. La concentración del compuesto NFX se siguió empleando la columna Kinetex

® 5 μm Biphenyl, 150 mm \times 4.6 mm (i.d), trabajando a una temperatura de 30°C, un flujo de 1.0 mL min^{-1} , con una fase móvil de composición 15:85 (v/v) acetonitrilo/agua (0.1 % ácido fórmico) leyendo a $\lambda=278.2$ nm. El volumen de inyección para ambos compuestos fue de 20 μL , con un tiempo de retención para el SMX y NFX de 7.5 y 8.9 minutos, respectivamente.



Figura 3.3. Cromatógrafo Waters 600 empleado para el análisis de la concentración de los contaminantes.

La mineralización de ambos compuestos se siguió mediante el análisis del carbono orgánico total (COT) inyectando 50 μL al equipo de análisis Shimadzu VCSN, Figura 3.4.



Figura 3.4. Equipo Shimadzu VCSN empleado para el análisis del carbono orgánico total.

La concentración de los iones de interés fue determinada por la técnica de cromatografía iónica empleando un sistema Perkin Elmer, Figura 3.4, acoplado a un detector de conductividad con una columna Shim-Pack IC-A1S, 100 mm \times 4.6 mm (i.d), como fase

móvil se utilizó 2.6 mM de ácido ftálico y 2.4 mM tris(hydroximetil-aminometano) trabajando a pH 4 y flujo de 1.5 mL min⁻¹.



Figura 3.5. Cromatógrafo iónico empleado en el análisis de iones.

La detección de compuestos intermediarios formados durante el proceso se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía líquida acoplada a gases con un sistema Agilent Technologies, los análisis se realizaron empleando dos columnas, la columna no polar Teknokroma Sapiens-X5ms y polar HP INNOWax, ambas de 0.25 μ m, 30 m \times 0.25 mm (i.d.). Los subproductos fueron identificados con la librería NIST05 MS.

3.1.3. Planta de flujo empleada en los estudios de degradación de los compuestos farmacéuticos.

En los estudios de generación de cloro activo y de incineración de contaminantes se empleó el reactor comercial FM01-LC, Figura 3.6, este cuenta con un canal de flujo de 0.4 m de ancho y 0.16 m de longitud, definiendo un espacio entre electrodos de 0.0055 m, se tienen cuatro canales de flujo a la entrada y salida para mejorar la distribución del fluido. El reactor está equipado con un cátodo de acero inoxidable y un ánodo DSA de óxidos de Ir-Sn-Ru, ambos electrodos cuentan con un área electroactiva de 64 cm² y un promotor de turbulencia tipo D (Rivera et al., 2010) colocado en el espacio entre electrodos. Con el objetivo de evitar fugas en el reactor, cuatro empaques de polipropileno fueron colocados entre cada una de las placas que conforman la celda de flujo.

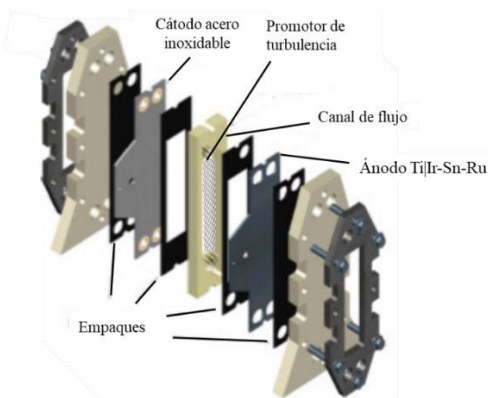


Figura 3.6. Despiece de la celda de flujo empleada en los estudios de degradación.

La celda de flujo se acopla a un tanque reservorio con una capacidad de 3 L, para el bombeo de la solución a través del sistema la planta de flujo cuenta con bomba magnética Iwaki, el caudal fue regulado con una válvula manual conectada a un rotámetro con una capacidad de flujo de $50 < Q < 450 \text{ L h}^{-1}$, la corriente fue implementada por una fuente de poder Grelco GVD310. Para los estudios experimentales de generación de cloro activo el sistema empleado está conformado por el reactor conectado al tanque reservorio, Figura 3.7. En los ensayos de incineración mediante el proceso FEF-HClO, la solución fue irradiada por una lámpara UVA Omnilux 27E empleando un foto reactor anular de 600 mL de capacidad acoplado a la salida del reactor electroquímico, Figura 3.8 (a). Por otro lado, las pruebas de degradación mediante el proceso FEFS-HClO fueron realizadas en una planta de flujo de configuración diferente, Figura 3.8 (b), a la salida del reactor electroquímico se acopló un foto reactor de policarbonato con dimensiones de $21 \times 21 \times 2.5 \text{ cm}$ con un volumen de solución irradiada de 600 mL, este cuenta con un espejo colocado en el fondo con una inclinación de 41° para coleccionar mejor la radiación. En los sistemas empleados durante los procesos FEF-HClO y FEFS-HClO, se tienen dos intercambiadores de calor para mantener la temperatura de la solución en 30°C .

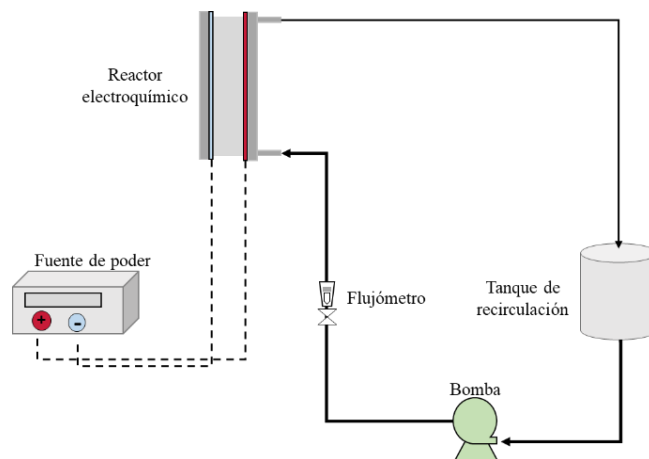


Figura 3.7. Sistema empleado en los estudios de acumulación de cloro activo.

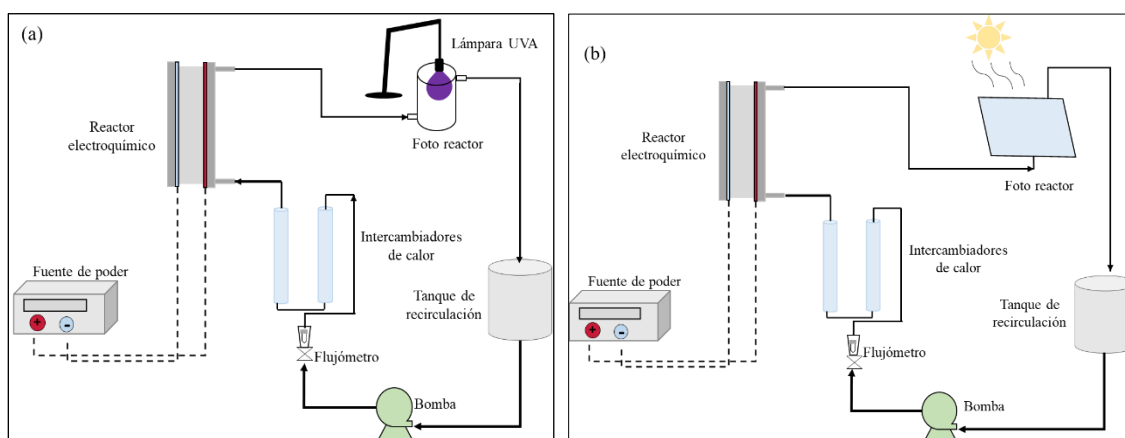


Figura 3.8. Sistema empleado en las pruebas de incineración de compuestos farmacéuticos mediante: (a) FEF-HClO y (b) FEFS-HClO.

3.2 Metodología.

3.2.1 Síntesis de electrodo DSA de óxidos de Ir-Sn-Ru.

El método de preparación del electrodo se llevó a cabo mediante el método Pechini, siguiendo la metodología obtenida por el grupo de trabajo (Aguilar et al., 2018). Con la finalidad de incrementar la porosidad y eliminar impurezas presentes en la placa de Ti, se aplicó un tratamiento químico con ácido clorhídrico manteniendo una temperatura de 70 °C durante 1 hora. Posteriormente, se sumergió la placa en ácido nítrico concentrado a

temperatura ambiente durante 20 minutos. El precursor polimérico se preparó mezclando ácido cítrico (AC) y etilenglicol (EG) en una composición molar de 12:16, respectivamente, durante la preparación se mantuvo la temperatura entre 60-70°C. Posteriormente, los precursores metálicos fueron adicionados al precursor considerando una composición molar de 27% Ru, 10% Ir y 63% Sn, el proceso de mezclado se realizó manteniendo una temperatura entre 60-70°C durante 30 minutos.

Para el recubrimiento de la placa se aplicó una capa de precursor por ambos lados, posteriormente se llevó a una temperatura de 115°C durante 15 minutos y a continuación a una temperatura de 550°C durante 10 minutos. Este procedimiento se repitió hasta la aplicación de 8 capas, posterior a la aplicación de la última capa de precursor la temperatura de 550°C se mantuvo durante 1 hora. El recubrimiento de la placa constó de 32 capas en total, después de la aplicación de la última capa, el electrodo se llevó a 550°C durante 1 hora.

3.2.2 Detección de cloro activo.

Las medidas de detección de la concentración de cloro activo se realizaron mediante una técnica espectrofotométrica empleando N,N-Dietil-p-fenilendiamina (DPD) como indicador. En este análisis, el compuesto empleado como indicador reacciona con el cloro activo pasando de una solución incolora a una solución rosada, Figura 3.9. Es importante tener en cuenta que la presencia de altas concentraciones de cloro llevará a favorecer la imina incolora (Harp, 2002).

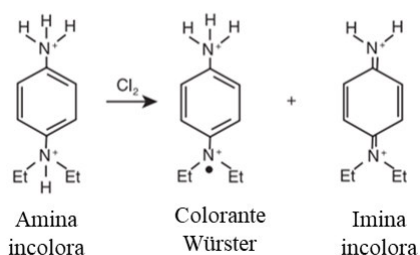


Figura 3.9 Reacción de oxidación del compuesto DPD indicador de cloro activo.

La solución indicadora se prepara disolviendo 1.1 g de DPD en agua acidificada con 20 ml de ácido sulfúrico al 10% v/v, posteriormente se agregan 25 ml de una solución de

EDTA disódico al 0.8% y se afora a 1000 ml con agua tridestilada, esta solución debe conservarse en un frasco color ámbar. La solución tampón de fosfatos se obtiene diluyendo 24 g de Na_2HPO_4 y 46 g de KH_2PO_4 en agua destilada. Una vez disueltos se mezclan con 100 mL de EDTA al 0.8% y se afora a un volumen de 1000 mL con agua destilada.

Para la obtención de la curva de calibración se preparó una solución disolviendo 0.891 g KMnO_4 en 1000 mL de agua destilada, equivalente a 1000 mg L^{-1} de cloro activo. La curva se construyó en un rango de concentración de 0.05 a 4 mg L^{-1} . Las mediciones se obtienen tomando 10 mL de muestra, se añaden 0.5 mL de buffer y 0.5 mL de DPD, la lectura se realiza a una $\lambda=515 \text{ nm}$ transcurridos 2 minutos.

3.2.3 Determinación de hierro disuelto.

El análisis del hierro disuelto se realizó mediante una técnica colorimétrica empleando 1,10-fenantrolina. La solución del indicador se preparó disolviendo 1 g de 1,10-fenantrolina en 1000 mL. Para la solución buffer se disuelven 62.5 g de acetato de amonio en 175 mL de ácido acético y se afora a 250 mL.

Las medidas se obtuvieron tomando 4 mL de muestra, se añade 1 mL de solución buffer y 1 mL de solución indicadora, se obtiene una primera la lectura a una $\lambda = 510 \text{ nm}$ correspondiente a la especie Fe^{2+} . Posteriormente, la concentración de hierro total se obtiene mediante la adición de ácido ascórbico, leyendo a la misma longitud de onda. La concentración de la especie Fe^{3+} es calculada por la diferencia de las dos lecturas realizadas. Para eliminar la interferencia ocasionada por el cloro activo, se empleó una solución de tiosulfato de sodio, cuyo volumen agregado fue dependiente de la concentración de cloro activo generado.

3.2.4 Detección de compuestos intermediarios mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS).

Para la preparación de las muestras se tomaron 200 mL de solución, se realizaron tres extracciones con 25 mL de diclorometano. Una vez obtenida la muestra se añadió Na_2SO_4

suficiente hasta no observar la formación de aglomerados, la muestra filtrada se secó con nitrógeno hasta la completa evaporación del diclorometano.

El análisis de las muestras se llevó a cabo utilizando un sistema Agilent Technologies. La rampa de temperatura utilizada fue de 36°C durante 1 min, aplicando un incremento de 5°C min⁻¹ hasta alcanzar una temperatura de 320°C la cual se mantiene constante durante 10 minutos. La temperatura de entrada, fuente y línea de transferencia fue de 250, 230 y 300 °C respectivamente. Los análisis fueron comparados con la librería de NIST05.

3.2.5 Estudios de generación de cloro activo.

Para evaluar la capacidad de generación de cloro activo del electrodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru se llevaron a cabo ensayos de macro electrólisis para el tratamiento de 3.0 L de solución de un medio mixto de cloruro-sulfato. La generación de cloro activo se estudió en dos medios de composición 25 mM Na₂SO₄ + 35 mM NaCl y 45 mM Na₂SO₄ + 15 mM NaCl empleados como electrolito soporte a pH 3. Todas las pruebas fueron realizadas trabajando a un flujo de 180 L h⁻¹, aplicando densidades de corriente de 5, 10, 15 y 20 mA m⁻².

La eficiencia de corriente (EC) y el consumo energético (CE) se calcularon mediante las siguientes ecuaciones:

$$\%EC = \frac{nF(\Delta C_{HClO})tV_s}{It} \times 100 \quad (3.1)$$

$$CE(kWh (gHClO)^{-1}) = \frac{E_{cel}It}{3.6 \times 10^6 (\Delta C_{HClO})t M_{HClO} V_s} \quad (3.2)$$

donde n (=2) es el número de electrones transferidos de acuerdo con la Ec. 1.8, F es la constante de Faraday (96,485 C mol⁻¹), C_{HClO} es la concentración de ácido hipocloroso (mol m⁻³), V_s es el volumen de la solución (m³), I es la intensidad de corriente (A), t es el tiempo de electrólisis (s), E_{cel} se refiere al potencial de celda (J C⁻¹), M_{HClO} es el peso molecular del HClO (52.46 g mol⁻¹), y 3.6 × 10⁻⁶ es un factor utilizado para tener homogeneidad dimensional.

El potencial de celda en las simulaciones fue determinado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{CFD} = (\varphi_{m,a} - \varphi - \varphi_{OCP,a}) + \Delta E_{\Omega} - (\varphi_{m,c} - \varphi - \varphi_{OCP,c}) \quad (3.3)$$

donde $\varphi_{m,a}$ y $\varphi_{m,c}$ se refiere a los potenciales de electrodo para el metal del ánodo y cátodo, $\varphi_{OCP,a}$ y $\varphi_{OCP,c}$ es el potencial de circuito abierto para el ánodo y el cátodo, φ es el potencial del electrolito en la solución adyacente al electrodo, y ΔE_{Ω} es la caída óhmica de potencial en el electrolito.

3.2.6 Degradación del compuesto Sulfametoxazol mediante fotoelectro-Fenton en presencia de HClO y Fe^{2+} .

La degradación del compuesto SMX se llevó a cabo mediante los procesos OA-HClO y FEF-HClO en la planta de flujo mostrada en la Figura 3.5(a). Se trataron 3 L de una solución 0.208 mM SMX (25 mg L⁻¹ COT) en un medio de composición 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄, a pH 3, 30°C, una j de 15 mA cm⁻² y trabajando a un flujo de 180 L h⁻¹. Para los ensayos realizados mediante FEF-HClO se emplearon concentraciones de Fe^{2+} de 0.4 y 0.5 mM.

Con la finalidad de disminuir la formación de compuestos clorados y mejorar la eficiencia del proceso, se realizaron pruebas en presencia de una menor concentración del ion Cl⁻. La acumulación de cloro activo se evaluó durante el tratamiento de 3 L de solución empleando como electrolito soporte un medio de composición 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, pH 3, una temperatura de 30°C, aplicando un flujo de 180 L h⁻¹ y j 15 mA cm⁻². Para tener evidencia de la reacción tipo Fenton entre el HClO y el Fe^{2+} , se siguió la acumulación de cloro activo y la concentración de hierro disuelto bajo las mismas condiciones de operación, estudiando diferentes concentraciones de catalizador Fe^{2+} (0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 mM). Bajo las mismas condiciones de electrolito soporte, velocidad de flujo, se estudió la influencia de la densidad de corriente durante el tratamiento de 3 L de una solución 0.208 mM de SMX (25 mg L⁻¹ COT) en presencia de 0.4 mM Fe^{2+} , en estos ensayos se evaluaron tres densidades de corriente (10, 15 y 25 mA cm⁻²). Por último, se seleccionó

una j de 15 mA cm^{-2} para el estudio de la influencia de catalizador Fe^{2+} (0.3, 0.4, 0.5 y 1.0 mM).

La cinética de degradación del contaminante se siguió mediante la técnica de cromatografía líquida, las características del equipo y condiciones de operación se describen en el apartado 3.1.2.

Con los resultados obtenidos en el proceso de mineralización se calculó el consumo energético empleando la siguiente expresión:

$$CE_{COT}(\text{kWh (g COT)}^{-1}) = \frac{E_{cell}It}{V\Delta(\text{COT})_{exp}} \quad (3.1)$$

donde E_{cell} es el potencial promedio de la celda (V), I es la corriente aplicada (A), V es el volumen de la solución (L) y $\Delta(\text{COT})_{exp}$ es la concentración de COT eliminado (mg L^{-1}).

Las muestras para la detección de compuestos intermediarios fueron obtenidas durante el tratamiento de 3 L de solución de 0.208 mM SMX (20 mg L^{-1} COT) mediante el proceso FEF-HClO, en presencia de 0.4 mM Fe^{2+} , aplicando una j de 15 mA cm^{-2} . Dos diferentes medios fueron evaluados con la finalidad de elucidar la formación de intermediarios formados por la participación de los radicales $\cdot\text{OH}$, con una composición de 15 mM NaCl + 45 mM Na_2SO_4 y 50 mM Na_2SO_4 a pH 3. Las muestras analizadas fueron tomadas a 40 y 120 minutos de electrólisis.

3.2.7 Estudios de degradación del compuesto Norfloxacin mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar en presencia de HClO y Fe^{2+} .

Los ensayos de degradación del compuesto NFX se llevaron a cabo mediante el proceso FEFS-HClO en la planta de flujo mostrada en la Figura 3.5 (a)-(b). En este estudio se evaluó la influencia de la densidad de corriente (5, 10, 15 y 20 mA cm^{-2}), la concentración de catalizador (0.1, 0.2, 0.4 y 0.5 mM) y la concentración inicial de NFX (0.156, 0.312, 0.468 mM). Las pruebas fueron realizadas para el tratamiento de 3 L de solución, con una composición de electrolito de 15 mM NaCl + 45 mM Na_2SO_4 , pH 3, y un flujo de 180 L h^{-1} . Los estudios de influencia de j y concentración de Fe^{2+} fueron realizados en presencia de una

concentración de NFX de 0.312 mM. Empleando las mismas condiciones de electrolito soporte se llevaron a cabo estudios comparativos de degradación mediante los procesos OA-HClO, EF-HClO y FEF-HClO para el tratamiento de 3 L de solución de concentración 0.312 mM NFX empleando una concentración 0.4 mM Fe²⁺, un flujo de 180 L h⁻¹ y una *j* de 15 mA cm⁻².

Con el objetivo de evaluar la eficiencia de este proceso en aguas residuales reales, se realizaron ensayos empleando agua real proveniente de un tratamiento secundario, algunas de sus características se muestran en la Tabla. 3.4. Por otro lado, agua real proveniente de un tratamiento secundario fue utilizada para la electrólisis de 3 L de solución 0.312 mM NFX mediante el proceso FEFS, pH 3, 0.4 mM Fe²⁺, un flujo de 180 L h⁻¹ y una *j* de 15 mA cm⁻².

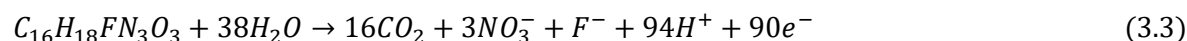
Tabla 3.4. Caracterización del agua real empleada.

Parámetro	Valor
Carbono total (CT), mg L ⁻¹	48.3
Carbono orgánico no purgable (NPOC), mg L ⁻¹	10.7-11.8
Conductividad, mS	2.06
pH	7.69
Cationes, mg L ⁻¹	245, Na ⁺
	41.82 K ⁺
	114.27, Ca ²⁺
	31.64, Mg ²⁺
Aniones, mg L ⁻¹	0.18, Fe
	146.25, SO ₄ ²⁻
	361.11, Cl ⁻
	< 1, NO ₃ ⁻

Para evaluar la eficiencia del proceso se calculó la eficiencia de corriente de mineralización (ECM) mediante la Ec. (3.2).

$$\% ECM = \frac{\Delta(COT)_t n F V_s}{4.32 \times 10^7 m I t} \times 100 \quad (3.2)$$

donde $\Delta(COT)_t$ se refiere al carbono orgánico eliminado (mg carbón L⁻¹) a un tiempo t , n es el número de electrones intercambiados en el proceso de mineralización (Ec. 3.3), m el número de carbonos presentes en la molécula de estudio, F la constante de Faraday (96,487 C mol⁻¹), V_s el volumen de la solución tratada (L), I la corriente aplicada (A) y 4.32×10^7 es el factor de conversión de unidades ($=3600 \text{ s h}^{-1} \times 12,000 \text{ mg Carbón mol}^{-1}$). El consumo energético se obtuvo mediante la Ec. (3.1).



El tiempo de duración de las pruebas se limitó a 5 horas con la finalidad de trabajar en un horario del día donde se registra una mayor radiación. En este estudio se midió la radiación empleando un radiómetro UV de banda ancha CUV 5 KIPP & ZONEN B.V. Los valores de radiación fueron medidos a tres diferentes tiempos de tratamiento, al inicio de la prueba, transcurridas 2.5 horas y a las 5 horas de tratamiento, obteniendo un promedio de radiación de 28.8, 29.8 y 16.9 W m⁻², respectivamente.

CAPÍTULO 4

Simulación de un reactor tipo filtro-prensa acoplado a una planta de flujo para la generación de ácido hipocloroso.

CAPÍTULO 4. Simulación de un reactor tipo filtro-prensa acoplado a una planta de flujo para la generación de ácido hipocloroso.

El presente capítulo muestra los resultados obtenidos del modelado y simulación de la capacidad de generación de HClO a lo largo del tiempo de tratamiento en una planta de flujo equipada con un reactor tipo filtro-prensa empleando un ánodo de óxidos de Ir-Sn-Ru, un cátodo de acero inoxidable empleando un promotor de turbulencia posicionado en el canal de flujo. Los resultados obtenidos del modelado y simulación fueron comparados con datos experimentales.

4.1 Comportamiento hidrodinámico del reactor electroquímico.

La solución de las ecuaciones de momento mediante técnicas de modelado y simulación permitió obtener el comportamiento hidrodinámico en el canal de flujo dentro del reactor electroquímico. De estos estudios fue posible obtener la trayectoria de los elementos del fluido a lo largo del dominio de simulación, Figura 4.1 (a), se observa como las líneas de flujo siguen una misma dirección en los canales de distribución a la entrada del dominio, posteriormente, una disminución en el volumen libre dentro del dominio ocasionada por la presencia del promotor de turbulencia llevó a cambios en la trayectoria del fluido a lo largo del canal, y finalmente, a la salida del dominio se aprecia como los canales de distribución determinan la dirección. Por otro lado, el campo de velocidad presentado en la Figura 4.1 (b) muestra un ligero incremento en los valores locales de velocidad en los canales de distribución ocasionados por el cambio de dirección y área transversal, sin embargo, se aprecia un comportamiento prácticamente homogéneo a lo largo del dominio, donde la presencia del promotor de turbulencia atenúa la aparición de zonas de alta velocidad en la entrada y salida del dominio.

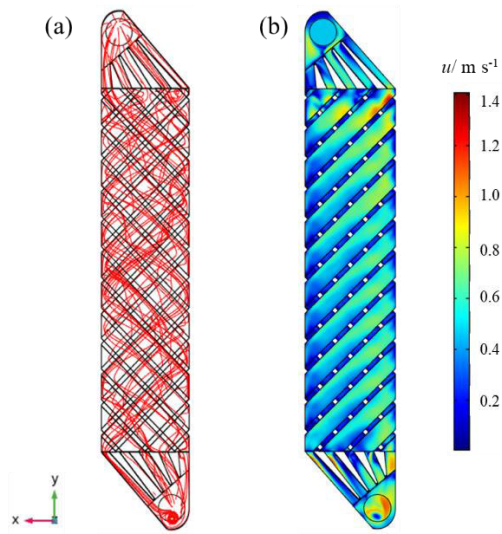


Figura 4.1. Resultados obtenidos de la simulación de las ecuaciones de momento en el canal de flujo: a) trayectoria del fluido dentro del dominio para 200 líneas de flujo, b) campo de velocidad.

Se obtuvieron los perfiles de velocidad a tres diferentes posiciones del largo del canal, mismos que se presentan en la Figura 4.2. Se puede apreciar un comportamiento similar en los tres casos dando evidencia de la influencia del promotor de turbulencia el cual promueve una distribución del fluido más homogénea, evitando comportamientos no ideales como, caminos preferenciales, recirculación y zonas de baja velocidad. De estos perfiles se puede apreciar un incremento en los valores locales de velocidad en coordenadas puntuales a lo largo del ancho del canal, atribuidos a la trayectoria del fluido por los espacios libres, mientras que, la disminución de la velocidad se presenta en zonas cercanas a las paredes del canal y el promotor de turbulencia.

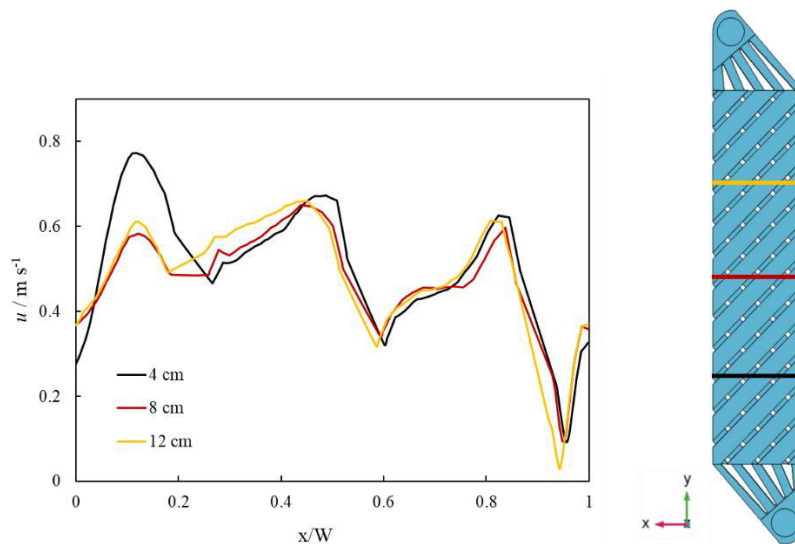


Figura 4.2. Perfiles de velocidad obtenidos de la solución de la hidrodinámica a diferentes distancias del canal de flujo, con una velocidad normal de entrada $u = 0.47 \text{ m s}^{-1}$.

4.2 Generación electroquímica del ácido hipocloroso y su modelado en soluciones diluidas de cloruro.

Para evaluar el decaimiento en la concentración de Cl^- y la generación de HClO se acoplaron las ecuaciones que describen el transporte de masa y la distribución de potencial y corriente. En estos estudios fueron consideradas dos reacciones en el ánodo, la oxidación de Cl^- y la REO, mismas que ocurren de forma simultánea. La influencia de la densidad de corriente y la concentración inicial de Cl^- fueron evaluadas.

La Figura 4.3 presenta el campo de concentración obtenido para el tratamiento de una concentración inicial ($C_{\text{Cl}^-, t=0}$) de 15 y 35 mM, variando los valores de densidad de corriente dentro de un rango de 5 a 20 mA cm^{-2} , los datos fueron obtenidos a un tiempo de 2 h de tratamiento. La Figura 4.3 (a)-(b) muestra el campo de concentración dentro del reactor obtenido para una concentración inicial de 15 mM Cl^- . Se obtuvieron valores de concentración a la entrada y salida del dominio de 13.63 y 13.62 mM, respectivamente, trabajando a una densidad de corriente de 5 mA cm^{-2} , alcanzando una conversión del 9.2 %.

Por otro lado, un incremento en la densidad de corriente aplicada a 20 mA cm^{-2} , exhibió un mayor decaimiento en la concentración, consiguiendo valores de 11.65 y 11.62 mM a la entrada y salida del dominio, correspondiente a una conversión del 22.5%.

Por otro lado, la Figura 4.3 (c)-(d) exhibe el campo de concentración teniendo como concentración inicial 35 mM Cl^- . La distribución de concentración presenta un comportamiento similar al obtenido para el tratamiento de 15 mM Cl^- . De igual manera, el incremento en la densidad de corriente aplicada llevó a un mayor consumo de la especie. En este caso se obtuvo un decaimiento hasta valores de 33.54 y 29.3 mM a la salida del dominio, obteniendo conversiones del 4.2 y 16.3% para densidades de corriente de 5 y 20 mA cm^{-2} , respectivamente. Los bajos porcentajes de conversión en los diferentes casos son atribuidos a la presencia de la reacción simultánea de evolución de oxígeno en el electrodo de trabajo.

Los valores de concentración presentados en la Figura 4.3 se refieren a la concentración de Cl^- en la solución, dicho esto, es importante analizar que, a pesar de mostrar una disminución en la concentración, estos cambios resultan ser poco representativos en la dirección del flujo a lo largo del canal. Poniendo mayor atención a los valores de concentración en la zona cercana al electrodo de trabajo (parte superior) se puede observar cómo los gradientes de concentración en dirección al electrodo de trabajo son más significativos. Este comportamiento explica el transporte del ion Cl^- del seno de la solución hacia el ánodo, generando un mayor consumo de esta especie en estas zonas como consecuencia de su participación en la reacción electroquímica para la generación de cloro.

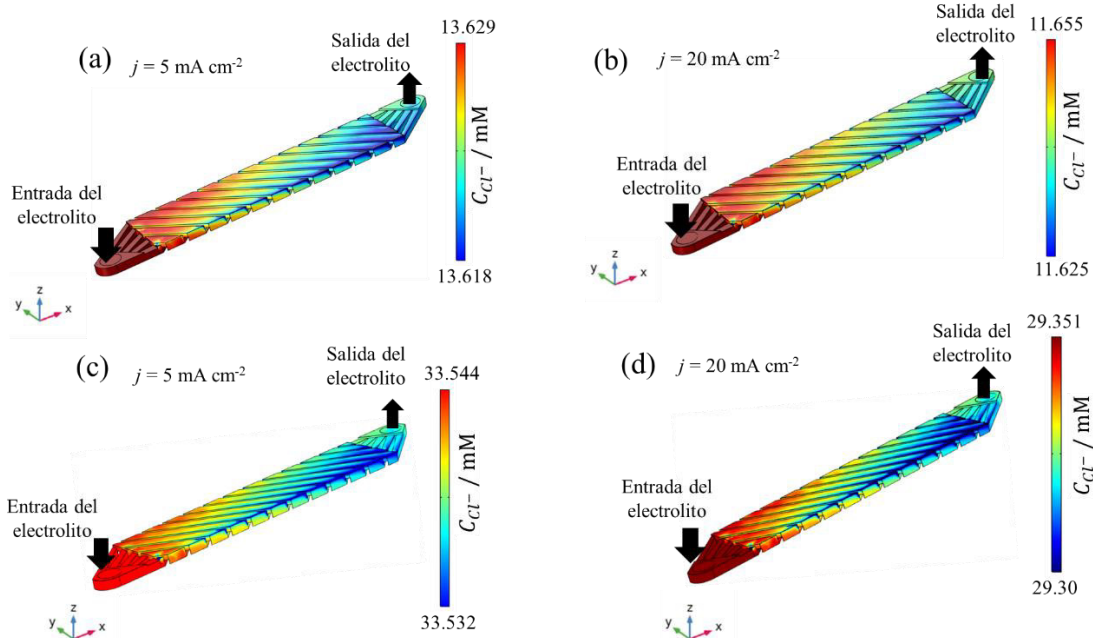


Figura 4.3. Campo de concentración del ion cloruro dentro del reactor electroquímico aplicando valores de j de 5 y 20 A m^{-2} , para valores de concentración inicial de Cl^- de 15 y 35 mM, 30°C , y un flujo de 180 L h^{-1} . Los datos fueron tomados de las simulaciones CFD a un tiempo de electrólisis de 2 h, empleando un reactor filtro-prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru, un cátodo de acero inoxidable y un promotor de turbulencia posicionado en el espacio entre electrodos.

Con el fin de elucidar la distribución de concentración en la zona adyacente al electrodo de trabajo, se evaluó el perfil de concentración en el ánodo, $C_{\text{Cl}^-,w}$ y el flux del Cl^- hacia el electrodo, N_{Cl^-} . Además, se obtuvieron los valores locales de densidad de corriente, j_{Cl^-} y j_{REO} , atribuidas a las reacciones de evolución de cloro y oxígeno, respectivamente. Los resultados mostrados en la Figura 4.4 fueron obtenidos a un tiempo de 2 h, teniendo una concentración inicial de 35 mM y densidades de corriente de 5 y 20 mA cm^{-2} .

Contrario al comportamiento observado para la concentración en el dominio, la distribución de concentración en el electrodo de trabajo presentó cambios significativos a lo largo del canal de flujo. La Figura 4.4, muestra el perfil de concentración en el electrodo de trabajo, $C_{\text{Cl}^-,w}$, en esta zona, los valores de concentración presentaron un decaimiento mayor, alcanzando valores de 31 y 29 mM a la salida del canal aplicando densidades de corriente de

5 y 20 mA cm⁻², respectivamente. Los resultados obtenidos coinciden con lo obtenido en la Figura 4.3, dando evidencia de un mayor consumo de la especie electroactiva en el electrodo por la reacción electroquímica, misma que se ve favorecida por el incremento de la densidad de corriente obteniendo un mayor consumo de Cl⁻.

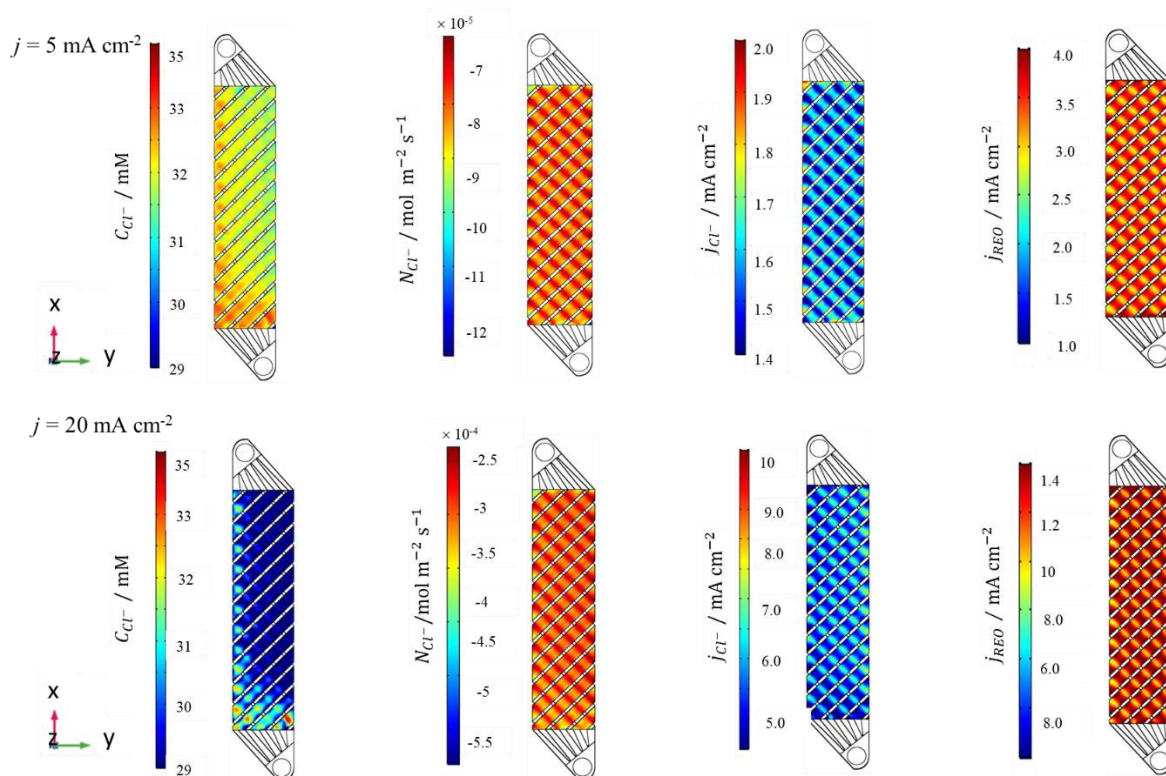


Figura 4.4. Perfil de concentración, flux, densidad de corriente para la oxidación del cloruro y REO en la zona adyacente al electrodo, $C_{Cl⁻,w}$, $N_{Cl⁻}$, $j_{Cl⁻}$, y j_{REO} , respectivamente, aplicando densidades de corriente de 5 y 20 mA cm⁻². Resultados obtenidos para una concentración inicial de 35 mM, 30 °C y un flujo de 180 L h⁻¹.

Por otro lado, los valores de flux, $N_{Cl⁻}$, exhibieron una distribución homogénea a lo largo del canal, atribuido a la presencia del promotor de turbulencia, dicho comportamiento coincide con la distribución homogénea del fluido obtenida de la solución de las ecuaciones de momento elucidando su influencia en el transporte de masa. Aunado al transporte de masa, un incremento en la densidad de corriente aplicada llevó a un incremento en los valores de flux de la especie Cl⁻ hacia el electrodo de trabajo donde la cinética electroquímica tiene lugar.

Como se mencionó anteriormente, el presente modelo plantea dos reacciones simultáneas en el electrodo de trabajo, la REC y la REO, Ecs. (1.8) y (2.8), respectivamente. En este contexto, se calculó la densidad de corriente atribuida a cada una de las reacciones aplicando densidades de corriente de 5 y 20 mA cm⁻². Del análisis de la Figura 4.4 se observa como la REO consume un mayor porcentaje de la corriente total aplicada en comparación con la reacción de oxidación de cloruro. De este análisis, se obtuvieron valores de 1.3 y 6 mA cm⁻² atribuidos a la ROC, aplicando densidades de corriente de 5 y 20 mA cm⁻², respectivamente. De los resultados obtenidos se tiene que, la reacción para la generación de HClO consume alrededor del 25 % de la corriente total aplicada, mientras que la reacción simultánea de oxígeno consume un 75%.

La generación de ácido hipocloroso se evaluó a lo largo del tiempo de electrólisis empleando la planta de flujo descrita en la Figura 3.7. Para este estudio se realizaron medidas de Cl⁻ consumido y HClO generado en el tanque reservorio a diferentes tiempos, durante el tratamiento de soluciones con una concentración inicial de 15 y 35 mM, evaluando la influencia de la densidad de corriente aplicando valores de 5, 10, 15 y 20 mA cm⁻². La Figura 4.5 (a)-(d) muestra los resultados obtenidos de las simulaciones y los datos experimentales para el tratamiento de una solución con una concentración inicial de 15 mM Cl⁻. La Figura 4.5 (a) presenta el decaimiento de la concentración de Cl⁻ a diferentes tiempos de electrólisis presentando un comportamiento lineal a lo largo del tiempo de tratamiento. Como se esperaba, un incremento en la densidad de corriente llevó a un mayor consumo de Cl⁻, alcanzando valores de 12.5, 11.7, 11.2 y 9.3 mM al final del tratamiento aplicando densidades de corriente de 5, 10, 15 y 20 mA cm⁻², respectivamente. Por otro lado, la Figura 4.5 (b) muestra la acumulación de HClO a lo largo de la electrólisis, teniendo una mayor concentración a densidades de corriente mayores, obteniendo 2.5, 3.28, 3.8 y 5.6 mM, para valores de densidad de corriente de 5, 10, 15 y 20 mA cm⁻², respectivamente. De la Figura 4.5 (a)-(b) se observa que el balance de masa para ambas especies, Cl⁻ y HClO, coincide con lo planteado en la reacción global, Ec. (2.9).

Se calcularon valores de eficiencia de corriente (EC) y consumo energético (CE) a lo largo del proceso de acuerdo con Ecs. (3.1) - (3.2) mostrados en la Figura 4.5 (c)-(d), obteniendo EC similares para densidades de corriente de 5 y 20 mA cm⁻², con valores del

26% y 24%, respectivamente. Un incremento en la densidad de corriente a valores de 15 y 20 mA cm⁻² llevó a una ligera disminución en los valores de EC, alcanzando valores cercanos al 17% a tiempos cortos de tratamiento y del 20 % al final de la prueba. Estas bajas eficiencias son atribuidas a la reacción simultánea de generación de oxígeno, misma que se favorece a corrientes mayores consumiendo entre el 80-90% de la corriente total. De los cálculos de consumo energético se obtuvieron valores de 0.016 kWh (g HClO)⁻¹ para 5 mA cm⁻², y 0.049 kWh (g HClO)⁻¹ para j de 10 y 20 mA cm⁻².

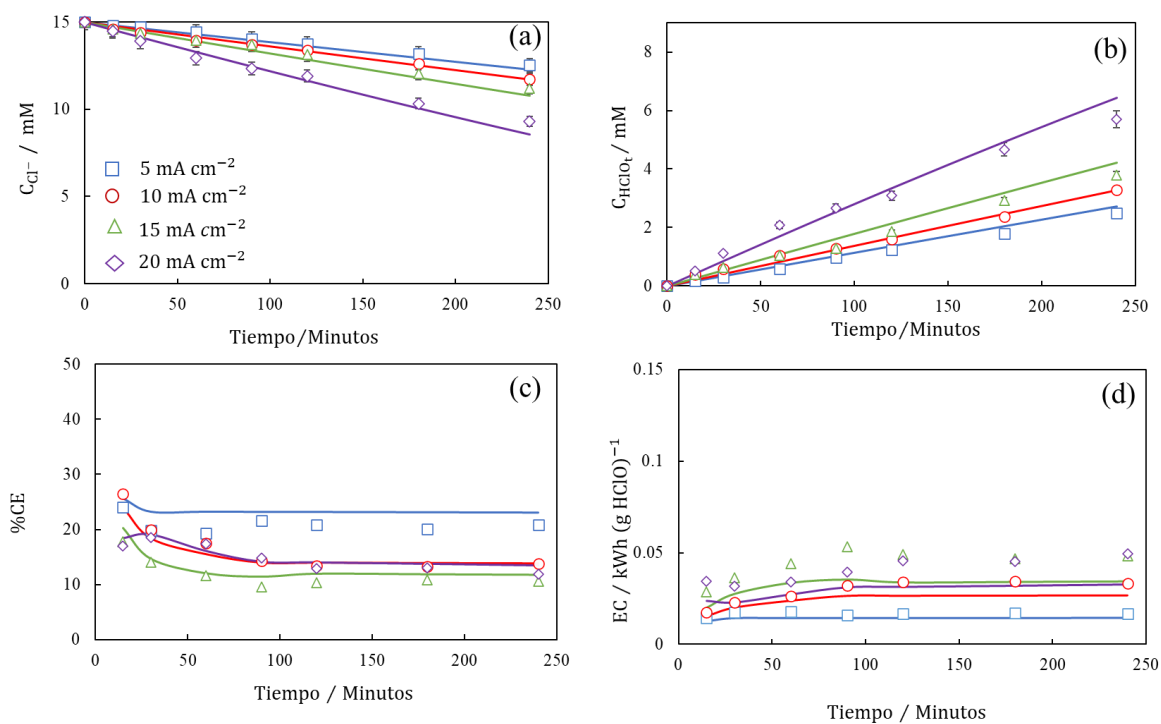


Figura 4.5. Resultados obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento: (a) decaimiento de cloruro, (b) acumulación de ácido hipocloroso, (c) eficiencia de corriente y (d) consumo energético. Los datos fueron obtenidos para el tratamiento de soluciones de una concentración inicial de cloruro de 15 mM, 30 °C y un flujo de 180 L h⁻¹. Se utilizó un reactor filtro prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, con un promotor de turbulencia posicionado en el espacio entre electrodos. Los datos experimentales están marcados por símbolos y las líneas solidas están referidas a los datos obtenidos de las simulaciones.

Aunado a los resultados discutidos previamente, se estudió la acumulación del HClO para una concentración inicial de 35 mM Cl⁻. La Figura 4.6 (a)-(d) muestra los resultados teóricos y experimentales a lo largo del tiempo variando la densidad de corriente en un rango entre 5-20 mA cm⁻². La Figura 4.6(a) muestra el decaimiento en la concentración de cloruro a lo largo del tratamiento, similar a lo obtenido anteriormente, se pudo observar un decaimiento lineal en la concentración atribuido a la reacción simultánea de evolución de oxígeno, y, además, como era de esperarse, el consumo de la especie electroactiva incrementa aplicando densidades de corriente mayores. La concentración de cloruro alcanzó valores de 32.1, 28.4, 27.4 y 22.8 mM al final del tratamiento, trabajando a densidades de corriente de 5, 10, 15 y 20 mA cm⁻², respectivamente. Los resultados obtenidos para la acumulación de HClO se muestran en la Figura 4.6 (b). De forma similar al decaimiento de la concentración de cloruro, la acumulación de HClO presentó un comportamiento lineal, incrementando su acumulación al aplicar valores de *j* mayores, obteniendo concentraciones de 2.9, 6.6, 7.6 y 12.2 mM, para 5, 10, 15 y 20 mA cm⁻², respectivamente.

La Figura 4.6 (c) muestra los valores de EC obtenidos, donde, los valores más altos de eficiencia fueron alcanzados a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻², con un valor de 46% a tiempos cortos de tratamiento, y 28 % al final del tratamiento. Valores similares de eficiencia se obtuvieron para densidades de corriente de 15 y 20 mA cm⁻², con un valor del 36% al inicio del tratamiento. Es importante mencionar que, para los cuatro casos de estudio, las eficiencias de corriente mostraron valores cercanos al 25 %, este resultado coincide con obtenido al evaluar la densidad de corriente atribuida a la reacción de generación de cloro en la interfase del electrodo. De forma similar, los cálculos de EC indican que la REO consume cerca del 75 % de la densidad de corriente total, misma que es responsable del comportamiento lineal obtenido en la Figura 4.6 (a)-(b).

Se obtuvo el consumo energético durante el tiempo de electrólisis mostrado en la Figura 4.6 (d). En comparación con los resultados obtenidos para una concentración menor de cloruro, 15 mol m⁻³, consumos energéticos menores fueron obtenidos, valores que se mantuvieron prácticamente constantes a lo largo de la electrólisis. De los cálculos correspondientes, se obtuvieron valores de 0.014 kWh (g HClO)⁻¹ y 0.023 kWh (g HClO)⁻¹ para densidades de corriente de 5 y 20 mA cm⁻², respectivamente. El incremento en la

concentración inicial de Cl^- mostró mejores resultados en términos de EC y CE, atribuido a una mayor acumulación de cloro activo en estas condiciones. Los resultados obtenidos mediante modelado y simulación mostraron un buen ajuste a los datos obtenidos de forma experimental.

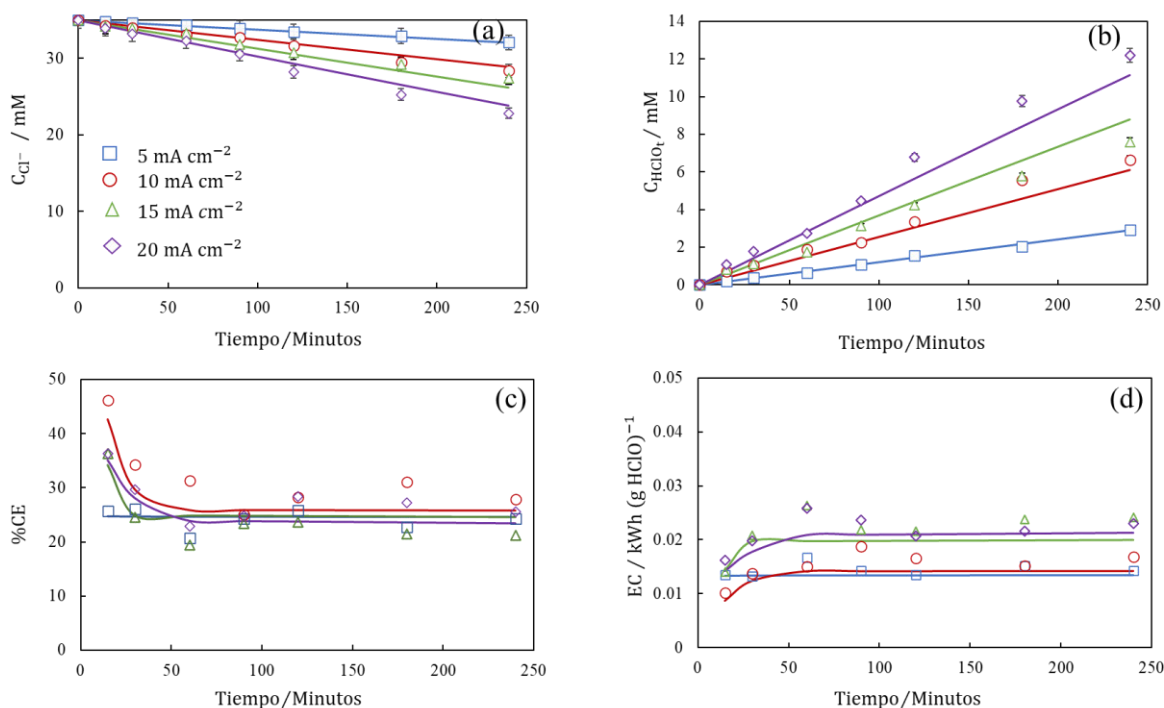


Figura 4.6. Resultados obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento: (a) decaimiento de cloruro, (b) acumulación de ácido hipocloroso, (c) eficiencia de corriente y (d) consumo energético. Los datos fueron obtenidos para el tratamiento de soluciones de una concentración inicial de cloruro de 35 mM, 30 °C y un flujo de 180 L h⁻¹. Se utilizó un reactor tipo filtro prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, con un promotor de turbulencia posicionado en el espacio entre electrodos. Los datos experimentales están marcados por los símbolos, las líneas solidas están referidas a datos obtenidos de las simulaciones.

Conclusiones del capítulo.

En el presente capítulo se presentó el modelo numérico para analizar la acumulación de HClO en una celda de flujo equipada con un reactor filtro-prensa acoplado a un tanque con recirculación. Para la obtención de los resultados se resolvió la ecuación de difusión-

convección de manera simultánea con las ecuaciones de corriente y potencial, definidas por la ecuación de Laplace y la ley de Ohm. El uso de una función de pared de transferencia de masa permitió evaluar la distribución de la concentración del ion cloruro cerca del electrodo de trabajo. De los resultados obtenidos de la solución de las ecuaciones de transporte se observó el efecto de la presencia del promotor de turbulencia en el transporte de masa y la distribución de corriente, mostrando un comportamiento prácticamente homogéneo a lo largo del canal. El uso de una función de pared para la transferencia de masa permitió obtener los valores locales de potencial eléctrico, corriente, concentración y flux de las especies de interés en la zona adyacente al electrodo de trabajo.

Además, fue posible observar la influencia de la reacción de evolución de oxígeno en el proceso, obteniendo que un 20-25% de la corriente total es destinada a la reacción de oxidación de cloruro. Los resultados obtenidos de las simulaciones mostraron un buen ajuste a los datos obtenidos de forma experimental. Los mejores resultados se obtuvieron en el tratamiento de una solución de concentración inicial de cloruro de 35 mM, aplicando una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} y un flujo de 180 L h^{-1} , condiciones a las cuales se alcanzó una concentración de HClO de 12.2 mM transcurridas cuatro horas de tratamiento, una EC del 25% y un consumo energético de $0.023 \text{ kWh (g HClO)}^{-1}$.

Es importante mencionar que las concentraciones obtenidas de HClO resultan ser adecuadas para el tratamiento de contaminantes persistentes mediante un proceso tipo Fenton en presencia de HClO para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, estudiado en capítulos posteriores.

CAPÍTULO 5

Degradación del compuesto sulfametoxazol mediante el proceso fotoelectro-Fenton en presencia de ácido hipocloroso y Fe (II).

CAPITULO 5. Degradación del compuesto Sulfametoxazol mediante el proceso fotoelectro-Fenton en presencia de ácido hipocloroso y Fe (II) en una planta de flujo.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los estudios de incineración del antibiótico Sulfametoxazol mediante el proceso FEF-HClO empleando un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru. Se realizaron ensayos para evaluar la acumulación de cloro activo, así como la evidencia de la reacción tipo Fenton en presencia de diferentes concentraciones del catalizador Fe^{2+} .

Las pruebas de degradación del SMX incluyen la influencia del medio empleado como electrolito soporte, concentración de catalizador y densidad de corriente aplicada. En los diferentes ensayos realizados se siguió el decaimiento de la concentración del SFX y la concentración de carbono orgánico total. El análisis de compuestos intermediarios se llevó a cabo para las mejores condiciones, la propuesta de una ruta de degradación es presentada.

5.1. Generación de cloro activo empleando como medio 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄.

Las pruebas para la acumulación de cloro activo se llevaron a cabo en la planta de flujo mostrada en la Figura 3.7. Las muestras fueron tomadas a diferentes tiempos durante el tratamiento 3 L de solución mediante OA-HClO empleando un medio de composición 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄ a pH 3, evaluando la influencia de la densidad de corriente (5, 10, 15 y 20 mA cm⁻²).

La Figura 5.1 presenta los resultados obtenidos del estudio de la influencia de la densidad de corriente en la acumulación de cloro activo a lo largo del tiempo de electrólisis. Se observó un incremento en la acumulación del cloro activo a tiempos mayores de tratamiento, dando evidencia de la capacidad del ánodo empleado para la evolución de cloro. Para una j de 5 mA cm⁻² se alcanzó una acumulación de 1.22 mM transcurridos 240 min de electrólisis, mientras que, para una j de 10 y 15 mA cm⁻² la acumulación de cloro activo mostró un incremento significativo de 5.9 y 16.8 mM, respectivamente. Asimismo, el incremento de j a un valor de 20 mA cm⁻² no presentó un aumento relevante en la concentración de cloro activo respecto a una j de 15 mA cm⁻², obteniendo una concentración de 18.5 mM al final de la electrólisis.

Las eficiencias de corriente fueron calculadas para los diferentes casos de estudio, obteniendo valores de 15.3, 37.1, 70 y 58.1% para valores de j de 5, 10, 15 y 20 mA cm⁻², respectivamente. Se puede apreciar que para 20 mA cm⁻² la EC disminuye un 12% respecto a la obtenida a una densidad de corriente de 15 mA cm⁻², este decaimiento en la EC se atribuye a una menor acumulación de cloro activo a tiempos mayores de tratamiento, mostrando un perfil de concentración similar al obtenido para una j de 15 mA cm⁻², Figura 5.1. De acuerdo con lo mencionado en el Capítulo 3, dos reacciones ocurren de manera simultánea en el ánodo, la reacción de generación de cloro y la REO, Ecs. (1.8) y (2.10), en este sentido, una menor acumulación de HClO al incrementar la densidad de corriente favorece la reacción secundaria de generación de oxígeno, lo cual se ve reflejado en la disminución de la EC en esta condición.

De acuerdo con los resultados obtenidos se seleccionó un valor de j de 15 mA cm⁻² como la mejor condición en términos de acumulación de cloro activo y eficiencia de corriente, misma que será empleada en estudios de degradación del NFX mediante el proceso FEF-HClO.

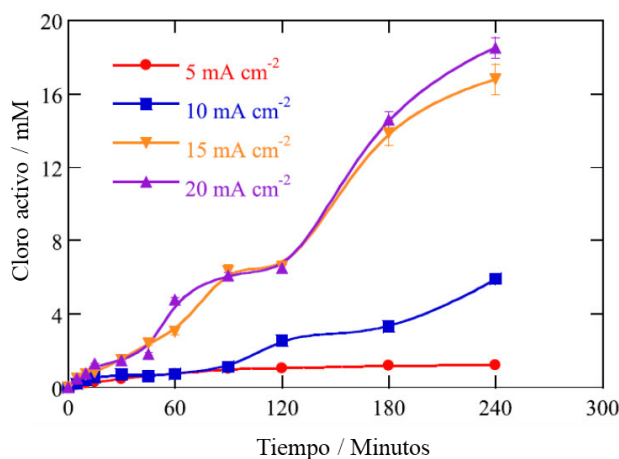


Figura 5.1. Influencia de la densidad de corriente en la generación de cloro activo a lo largo del tiempo de electrólisis durante el tratamiento de 3.0 L de 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄ a pH 3 y 30°C, empleando un reactor filtro-prensa equipado con un ánodo de óxidos de Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable un área electroactiva de 64 cm², trabajando a j de 15 mA cm⁻² y 180 L h⁻¹.

5.2. Degradación del compuesto Sulfametoxazol en un medio mixto de composición 25 mM Na_2SO_4 + 35 mM NaCl .

Se llevó a cabo el tratamiento de 3.0 L de solución en presencia de 0.208 mM SMX (25 mg L^{-1} COT) en un medio de 35 mM NaCl + 25 mM Na_2SO_4 a pH 3, aplicando una j de 15 mA cm^{-2} mediante el proceso de OA-HClO. La Figura 5.2 (a) muestra el rápido decaimiento de la concentración de SMX, alcanzando su completa eliminación transcurridos 25 minutos de tratamiento, la rápida eliminación del compuesto es atribuida a la continua generación de especies oxidantes, principalmente cloro activo. Asimismo, de la Figura 5.2 (a) se observa que la eliminación de NFX se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden obteniendo una constante de velocidad aparente de 0.15 min^{-1} . Para evaluar la mineralización del antibiótico se siguió la concentración de COT, Figura 5.2 (b), la curva muestra un rápido decaimiento los primeros 60 minutos de electrólisis obteniendo una eliminación del 33%, sin embargo, la concentración de COT se mantuvo prácticamente constante a lo largo del tratamiento, alcanzando una eliminación del 38% al final de la electrólisis. Estos resultados son atribuidos a la formación de compuestos clorados más estables, llevando a bajos porcentajes de mineralización mediante el proceso OA-HClO.

Se realizaron pruebas comparativas para la mineralización del contaminante mediante el proceso tipo FEF evaluando la influencia de la concentración del catalizador, mostrando mejores resultados en términos de eliminación de NFX y COT. De la Figura 5.2 (a) se observa una rápida eliminación de SMX en presencia de 0.4 y 0.5 mM Fe^{2+} , alcanzando su completa eliminación en 20 y 30 minutos de tratamiento, respectivamente. Ambos casos de estudio se ajustaron a una cinética de pseudo-primer orden obteniendo constantes de velocidad aparente (k) de 0.2272 y 0.0798 min^{-1} . De acuerdo con estos resultados, se infiere que, el proceso tipo FEF es más eficiente en presencia de una concentración de catalizador de 0.4 mM, en cambio, el proceso de degradación se ve inhibido en presencia de 0.5 mM Fe^{2+} mostrando una cinética de eliminación más lenta y como consecuencia un tiempo de eliminación mayor de 30 minutos. El decaimiento en la concentración de COT se presenta en la Figura 5.2 (b), similar a lo obtenido para la degradación del NFX, una mayor mineralización se observó en presencia de 0.4 mM Fe^{2+} , con una rápida eliminación a tiempos de tratamiento menores a 60 minutos, alcanzando una eliminación del 37.2%. Por otro lado, una concentración de 0.5 mM Fe^{2+}

mostró un decaimiento de COT más lento, alcanzando una eliminación menor del 16.7 %. De acuerdo con el comportamiento observado, la disminución en la eficiencia del proceso obtenida en presencia de 0.5 mM Fe²⁺ es atribuida al consumo de radicales [•]OH ocasionado por el exceso de catalizador en la solución, Ec. 1.5.

El tratamiento de soluciones mediante el proceso tipo Fenton mostró mejores resultados en términos de eliminación del contaminante y COT, dando evidencia de la generación de radicales [•]OH mediante la reacción tipo Fenton, además, el uso de una fuente de radiación UVA permitió la regeneración del catalizador mediante la eliminación de complejos formados con especies de hierro llevando a la generación adicional de radicales [•]OH homogéneos, Ec. (1.6) - (1.7). De los resultados obtenidos y mostrados en la Figura 5.1 y Tabla 5.1, se infiere que el proceso tipo FEF es más eficiente en términos de eficiencia de eliminación de NFX, COT y consumo energético en presencia de 0.4 mM Fe²⁺.

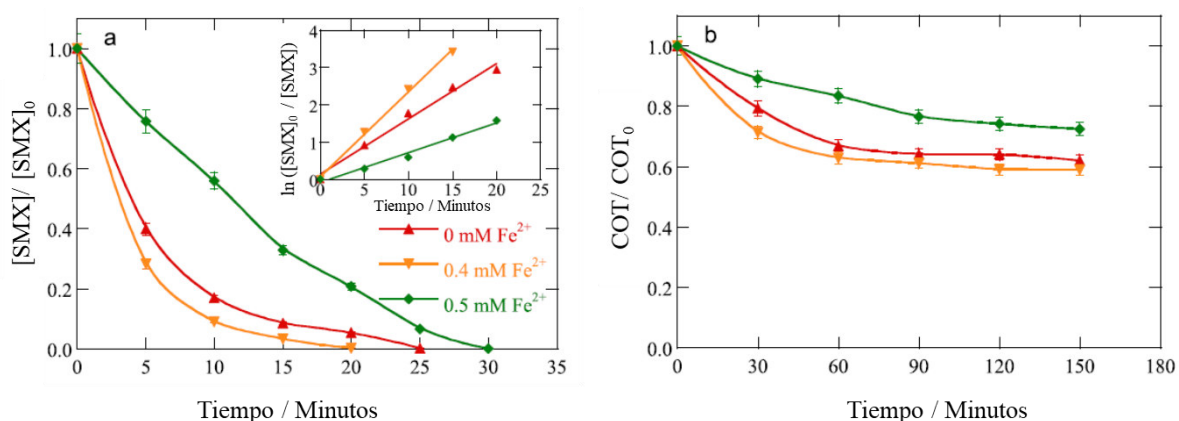


Figura 5.2. Decaimiento normalizado de la concentración de (a) de SMX y (b) COT a diferentes tiempos de electrólisis en el tratamiento de 3.0 L de soluciones de 0.208 mM (25 mg L⁻¹ COT) en un medio de 25 mM Na₂SO₄ + 35 mM NaCl a pH 3 y 30°C, aplicando una *j* de 15 mA cm⁻² y 3.2 L min⁻¹ mediante los procesos: AO-HClO (en ausencia de Fe²⁺); y FEF en presencia de 0.4 y 0.5 mM Fe²⁺ aplicando luz UVA mediante una lámpara de 160 W. En el interior de la Figura 6.2a se muestra el análisis de la cinética de decaimiento del SMX.

Tabla 5.1. Resultados obtenidos en el tratamiento de 3 L de una solución 0.208 mM SMX a pH 3 y 30°C en planta pre-piloto equipada con reactor tipo FM01-LC con un electrodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable. Se muestran las constantes cinéticas de pseudo-primer orden, porcentaje de COT removido y consumo energético.

Electrolito soporte	$j / \text{mA cm}^{-2}$	$[\text{Fe}^{2+}]_0 / \text{mM}$	k_1 / min^{-1}	R^2	% TOC removido	$\text{EC}_{\text{COT}} / \text{kWh} (\text{gCOT})^{-1}$
25 mM Na_2SO_4 + 35 mM NaCl	15	0.4	0.2272	0.997	41.0 ^a	1.136
		0.5	0.0798	0.982	27.5 ^a	1.688
45 mM Na_2SO_4 + 15 mM NaCl	10	0.4	0.0238	0.992	44.5 ^b	0.624
		0.3	0.0475	0.982	40.8 ^b	1.059
		0.4	0.0441	0.980	59.7 ^b	0.776
		0.5	0.0293	0.990	34.8 ^b	1.331
		1.0	0.0209	0.987	- ^c	- ^c
	25	0.4	0.0797	0.990	52.1 ^b	1.887

Tiempo de electrólisis: ^a 150 min and ^b 420 min; ^c No determinado

Del análisis de los resultados obtenidos, con el objetivo de disminuir la formación de compuestos clorados, se llevaron a cabo estudios posteriores disminuyendo la concentración de Cl^- en el medio, seleccionando como electrolito soporte un medio de composición 45 mM Na_2SO_4 + 15 mM NaCl.

5.3 Acumulación de cloro activo empleando como medio 45 mM Na_2SO_4 + 15 mM NaCl en presencia de Fe^{2+} .

Para tener evidencia de la reacción tipo Fenton, Ec. 1.11, se estudió la influencia de la concentración de catalizador en la acumulación de cloro activo a lo largo del tiempo de electrólisis empleando una solución de composición 45 mM Na_2SO_4 + 15 mM NaCl, pH 3 y 30°C, la solución fue tratada mediante el proceso tipo FEF aplicando una j de 15 mA cm^{-2} . La Figura 5.3 presenta la acumulación de cloro activo a diferentes tiempos de tratamiento, la concentración de catalizador fue variada en un rango de 0 a 2.0 mM Fe^{2+} . La acumulación

de cloro activo en ausencia de catalizador (OA-HClO) llevó a una concentración de 1.86 mM después de 120 minutos de tratamiento obteniendo una eficiencia de corriente de 15.6%, contrario a lo obtenido a una mayor concentración de Cl^- (35 mM) donde la eficiencia obtenida fue del 55%. Estos resultados muestran la influencia de la concentración de Cl^- en la cinética de generación de cloro, Ec. 1.8, así como la contribución de la reacción de evolución de oxígeno mediante la oxidación de agua en el ánodo. Además, de la Figura 5.3 se puede apreciar una disminución en la acumulación de cloro activo cuando la concentración de Fe^{2+} es incrementada de 0.3 a 2.0 mM, mostrando un decaimiento en la concentración de 1.58 a 0.89 mM mediante el proceso tipo FEF. Este comportamiento da evidencia de la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la reacción de descomposición del HClO, Ec. 1.11.

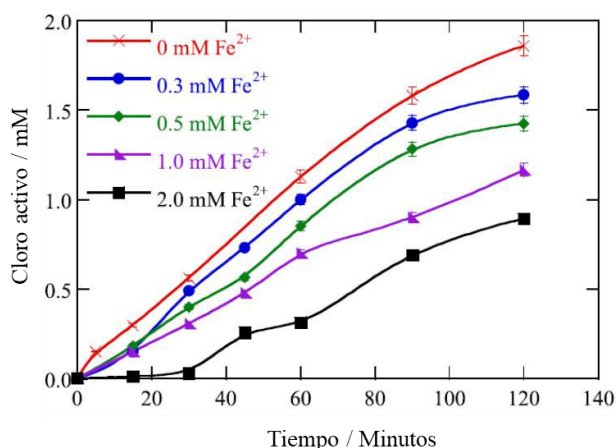


Figura 5.3. Acumulación de cloro activo durante el proceso OA-HClO (en ausencia de Fe^{2+}) y el proceso tipo FEF (a diferentes concentraciones de Fe^{2+} en presencia de lámpara UVA de 160 W) durante el tratamiento de 3 L de solución en un medio de 45 mM Na_2SO_4 + 15 mM NaCl a pH 3, aplicando una j de 15 mA cm^{-2} y un flujo de 3.2 L min^{-1} .

Adicional a la acumulación de cloro activo, se siguió la concentración de Fe^{2+} a diferentes tiempos de tratamiento. Una primera prueba fue realizada en condiciones de EF en ausencia de una fuente de luz UVA durante el tratamiento de una solución con una concentración de 0.3 mM Fe^{2+} aplicando una j de 15 mA cm^{-2} . La Figura 5.4 (a) exhibe el decaimiento de la concentración inicial de catalizador, se puede observar que la concentración de Fe^{2+} alcanza un estado estacionario a los 30 minutos de tratamiento, con una concentración de 0.2 mM, este comportamiento puede ser atribuido a una igualdad entre

la velocidad de consumo del catalizador mediante la reacción mostrada en la Ec. 1.11 y la velocidad de regeneración del catalizador mediante la reacción de reducción de la especie Fe^{3+} en el cátodo, Ec. 1.4.

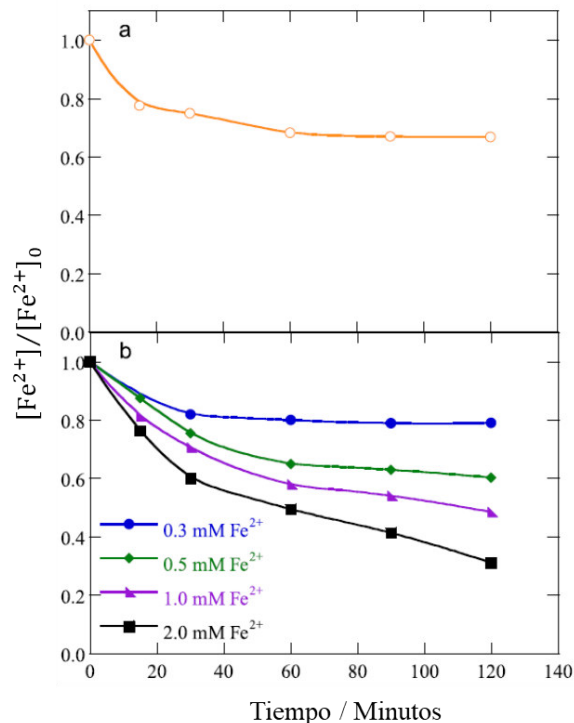


Figura 5.4. Decaimiento normalizado de la concentración de Fe^{2+} a lo largo de la electrólisis durante el tratamiento de 3 L de una solución 0.208 mM SMX en un medio de $45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4 + 15 \text{ mM NaCl}$ a $\text{pH } 3$ y 30°C , una $j \text{ } 15 \text{ mA cm}^{-2}$ y 180 L h^{-1} . Mediante dos diferentes procesos: (a) EF-HClO con 0.3 mM Fe^{2+} y (b) FEF-HClO variando la concentración de catalizador.

Por otro lado, la Figura 5.4 (b) muestra el comportamiento del catalizador bajo condiciones de FEF-HClO empleando una lámpara UVA. La concentración de catalizador alcanzó un estado estacionario transcurridos 60 minutos de tratamiento cuando la concentración inicial fue de 0.3 y 0.5 mM Fe^{2+} . Es importante notar que, para el caso donde la concentración inicial fue de 0.3 mM Fe^{2+} , se alcanzó una concentración de 0.24 mM en el estado estacionario, esta resultó ser mayor que la obtenida durante el tratamiento mediante EF-HClO. Este incremento da evidencia de la participación de las foto-reacciones, llevando a una mayor regeneración de catalizador lo que llevará a una mayor generación de radicales $\cdot\text{OH}$ para la degradación del contaminante.

De la Figura 5.4 (b) se observa el continuo decaimiento de catalizador teniendo como concentración inicial 1.0 y 2.0 mM Fe^{2+} , los resultados revelan la continua participación del Fe^{2+} en la reacción tipo Fenton, esto coincide con lo observado en las pruebas de acumulación de cloro activo el cual mostró una menor acumulación al incrementar la concentración de catalizador. Además, bajo estas condiciones, el perfil de concentración no alcanzó un estado estacionario, indicando que la velocidad de reacción entre el HClO y el Fe^{2+} es mayor a la velocidad de las reacciones de regeneración, por lo tanto, se infiere que las concentraciones adecuadas de catalizador para el proceso tipo Fenton se tienen en un rango de 0.3 y 0.5 mM.

5.4 Degradación de Sulfametoxazol en 45 mM Na_2SO_4 + 15 mM NaCl bajo condiciones de FEF.

Un parámetro importante que influye en la concentración de cloro activo es la densidad de corriente, determinando la cinética de las reacciones electroquímicas que conducirán a la generación de los agentes oxidantes de interés. Para tener evidencia de su influencia en el proceso de mineralización se estudiaron tres densidades de corriente, 10, 15 y 25 mA cm^{-2} en el tratamiento de 3 L de una solución de 0.208 mM SMX (25 mg L^{-1} COT) en un medio de 45 mM Na_2SO_4 + 15 mM NaCl , 0.4 mM Fe^{2+} a pH 3 y 30°C, mediante el proceso FEF- HClO .

La Figura 5.5 (a) muestra el decaimiento de la concentración de SMX a diferentes densidades de corriente aplicada. El incremento en la densidad de corriente aplicada llevó a cinéticas de eliminación más rápidas, obteniendo su completa eliminación a tiempos de 110, 60 y 50 minutos trabajando a una j de 10, 15, 20 y 25 mA cm^{-2} . Este comportamiento es resultado del incremento en la velocidad de generación del cloro activo y, como consecuencia la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ provenientes de la reacción tipo Fenton. La gráfica insertada en la Figura 5.5 (a) muestra una buena correlación con una cinética de pseudo-primer orden para el decaimiento de la concentración de SMX, obteniendo constantes aparentes de reacción de 0.0238, 0.0475 y 0.0797 min^{-1} , para j de 10, 15 y 25 mA cm^{-2} , respectivamente, mostrando la influencia de este parámetro en la cinética de degradación.

La influencia de la j en el proceso de mineralización también fue evaluada siguiendo el COT a lo largo del tratamiento, Figura 5.5 (b). Se observó una mayor mineralización al incrementar j de 10 a 15 mA cm⁻², alcanzando porcentajes de eliminación de COT de 44.5% y 59.7%, respectivamente. Por el contrario, cuando la j aumentó a 25 mA cm⁻² el proceso de mineralización fue inhibido, mostrando un porcentaje de eliminación de 52%, menor al obtenido para j más pequeñas. La disminución en el proceso de oxidación puede estar asociado a la aparición de reacciones parásitas que contribuyen al consumo del radical $\cdot\text{OH}$, así como a una mayor producción de cloro activo, favoreciendo la formación de complejos clorados más resistentes a la degradación. En relación con los resultados obtenidos en estas pruebas, se puede concluir que la mejor condición de j para el proceso tipo Fenton es de 15 mA cm⁻², la cual resultó ser más eficiente en términos de eliminación de SFX, COT y consumo energético.

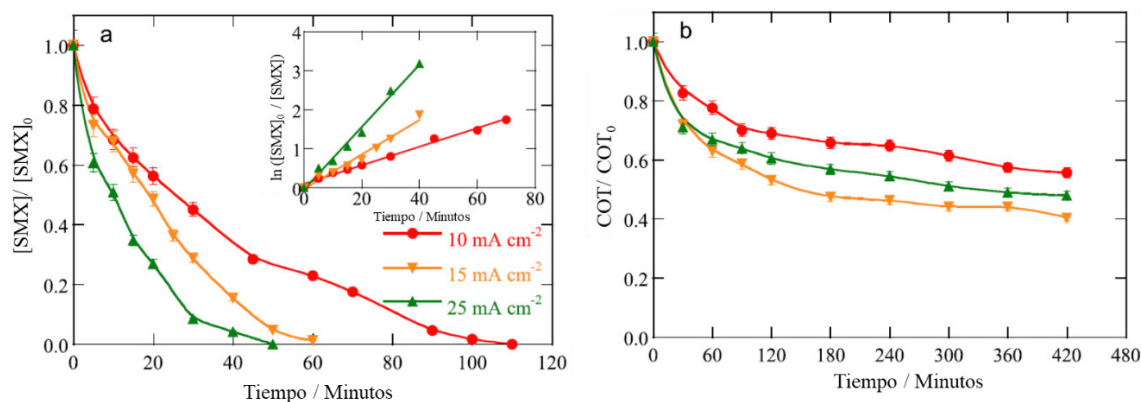


Figura 5.5. Decaimiento normalizado de la concentración de (a) SMX y (b) COT a lo largo del tiempo de tratamiento mediante el proceso tipo-FEF para 3 L de una solución 0.208 mM SMX en un medio mixto de 45 mM Na₂SO₄ + 15 mM NaCl en presencia de 0.4 mM Fe²⁺ a pH 3, manteniendo las mismas condiciones mostradas en la Figura 5.2. La gráfica mostrada en la Figura 5.5 (a) presenta el análisis de la cinética de eliminación del SMX.

Una vez determinada la densidad de corriente se continuó a estudiar la influencia de la concentración de catalizador en el proceso de degradación del NFX. Los ensayos correspondientes se realizaron durante el tratamiento de 3 L de solución de 0.208 mM SMX empleando un medio de composición 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, pH 3, 30°C y un j de 15 mA cm⁻². El tratamiento se realizó mediante FEF-HClO variando la concentración de Fe²⁺

entre 0.3 y 1.0 mM. La Figura 5.6 (a) presenta el decaimiento normalizado de la concentración de NFX. De esta figura fueron obtenidos tiempos similares de eliminación para concentraciones de 0.3 y 0.4 mM Fe^{2+} , con una completa eliminación transcurridos 60 minutos de electrólisis. Del análisis de la Figura 5.6 (a) se observa como el incremento en la concentración de catalizador originó cinéticas de degradación más lentas, llevando a su completa eliminación a tiempos mayores de tratamiento, 80 y 90 minutos para una concentración de 0.5 y 1.0 mM Fe^{2+} , respectivamente. El decaimiento de la concentración de SMX se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden, obteniendo constantes aparentes de reacción de 0.047, 0.044, 0.029 y 0.021 min^{-1} para concentraciones de catalizador de 0.3, 0.4, 0.5 y 1.0 mM, respectivamente. Estos resultados reflejan la influencia de la concentración de catalizador en el proceso, mostrando como un exceso en la concentración de esta especie llevará al consumo de los radicales $\cdot\text{OH}$, disminuyendo su participación en la incineración del antibiótico.

La Figura 5.6 (b) presenta el decaimiento de la concentración de COT durante el tratamiento, mostrando un comportamiento similar a lo observado en la Figura 5.6 (a). El mayor porcentaje de eliminación se obtuvo en presencia de 0.4 mM Fe^{2+} , con una eliminación del 59.7%, y un consumo energético de 0.776 kWh (g COT) $^{-1}$. Por otro lado, del análisis de esta figura se observa como el incremento en la concentración de catalizador inhibe el proceso de mineralización, obteniendo un porcentaje de eliminación del 34% en presencia de 0.5 mM Fe^{2+} . Este comportamiento coincide con lo obtenido en los estudios previos, donde un exceso de catalizador favorece la reacción parásita de consumo de radicales $\cdot\text{OH}$, afectando el proceso de mineralización. Los mejores resultados coinciden con lo obtenido en el proceso de mineralización empleando un medio de 25 mM Na_2SO_4 + 35 mM NaCl en presencia de 0.4 mM Fe^{2+} y una j de 15 mA cm^{-2} .

Una disminución en la concentración de Cl^- llevó a cinéticas de eliminación más lentas, esto como resultado de una menor acumulación de cloro activo generado, sin embargo, el decaimiento COT mostró un comportamiento contrario, con menores porcentajes de mineralización. Una mayor presencia de cloro en el medio puede favorecer la formación de compuestos clorados más estables, lo cual explica una eliminación del 40% de COT en un medio de concentración 35 mM Cl^- , mientras que, un 50% de eliminación se obtuvo en

un medio de 15 mM Cl⁻ transcurridos 150 minutos de tratamiento. De estos estudios se concluye que una disminución en la concentración de cloruro en el medio llevará a favorecer el proceso de mineralización disminuyendo la participación del cloro activo en el proceso y como consecuencia la formación de compuestos más estables con sustituyentes clorados.

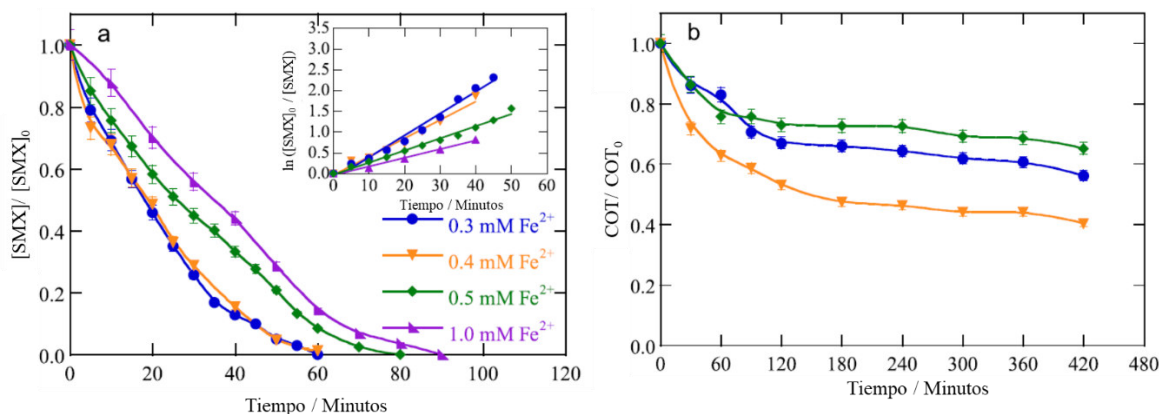


Figura 5.6. Influencia de la concentración de catalizador en el decaimiento de la concentración de (a) SMX y (b) COT en el tratamiento de 3 L de una solución de 0.208 mM SMX en un medio mixto de 45 mM Na₂SO₄ + 15 mM NaCl a pH 3 mediante el proceso tipo-FEF manteniendo las mismas condiciones mostradas en la Figura 5.2. La gráfica mostrada en la Fig. 5.6 (a) presenta el análisis de la cinética de eliminación del SMX.

5.5 Identificación de compuestos intermediarios generados en el proceso de oxidación del Sulfametoxazol.

La detección de subproductos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS). Las muestras analizadas fueron tomadas a 30 y 120 minutos de tratamiento a las condiciones mencionadas en la sección 3.2.4. Los resultados obtenidos mostraron la generación de cuatro compuestos aromáticos, dos compuestos intermediarios heterocíclicos no clorados, cinco compuestos aromáticos mono clorados, tres compuestos aromáticos con dos sustituyentes clorados, un compuesto lineal diclorado y un compuesto tri-clorado.

La Figura 5.7 muestra la ruta de degradación propuesta. Como primer paso, el proceso de oxidación inicia con la ruptura del enlace carbono-nitrógeno ligado al grupo 3-oxazol del

compuesto inicial (1) o bien, por la ruptura del enlace nitrógeno-azufre, lo cual lleva a la formación de los subproductos *N*-5-metil-isoxaol-3-acetamida (2) o 4-aminobenzen-sulfonamida (3), respectivamente. Siguiendo la degradación del compuesto 2, el ataque del radical $\bullet\text{OH}$ lleva a la formación de 5-metil-isoxasol-amina (4) seguido de la oxidación mediada por HClO, dando lugar a la formación de 2,2-dicloroacetamida (5) cuya oxidación lleva a la obtención de 2,2,2-tricloroacetamida (6).

Por otro lado, la ruta de degradación que lleva a la formación del compuesto 3 continua con la formación 4-aminobencenotiol (7) su oxidación puede ser mediada por el radical $\bullet\text{OH}$ y llevar a la formación de anilina (8) o bien, mediada por HClO obteniendo una mezcla de 4-cloroanilina (12) y 2-cloroanilina (13). Siguiendo con la hidroxilación del compuesto (8) se produce hidroquinona (9) el cual lleva a la formación de dos compuestos clorados 2-cloro-1,4-bencenodiol (10) y 2,5-dicloro-1,4-bencenodiol (11). La amina presente en los compuestos (12) y (13) puede ser eliminada, dando lugar a la formación de 4-clorofenol (14) y 2-clorofenol (15). La cloración de los compuestos (12), (13), (14) y (15) lleva a la formación de los compuestos 2,4-dicloroanilina (16) y 2,4-diclorofenol (17). Por otro lado, la generación de los compuestos (9) y (10) también puede obtenerse por la hidroxilación de los subproductos (14) y (15).

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede inferir que el proceso de oxidación está mediado por dos agentes oxidantes, los radicales $\bullet\text{OH}$ provenientes de la reacción Fenton, y el HClO llevando a la formación de compuestos clorados. La formación de compuestos aromáticos con sustituyentes clorados explica las bajas eficiencias de mineralización obtenidas, y, además, como resultado de su alta estabilidad no fue posible observar la formación de subproductos finales de cadena corta.

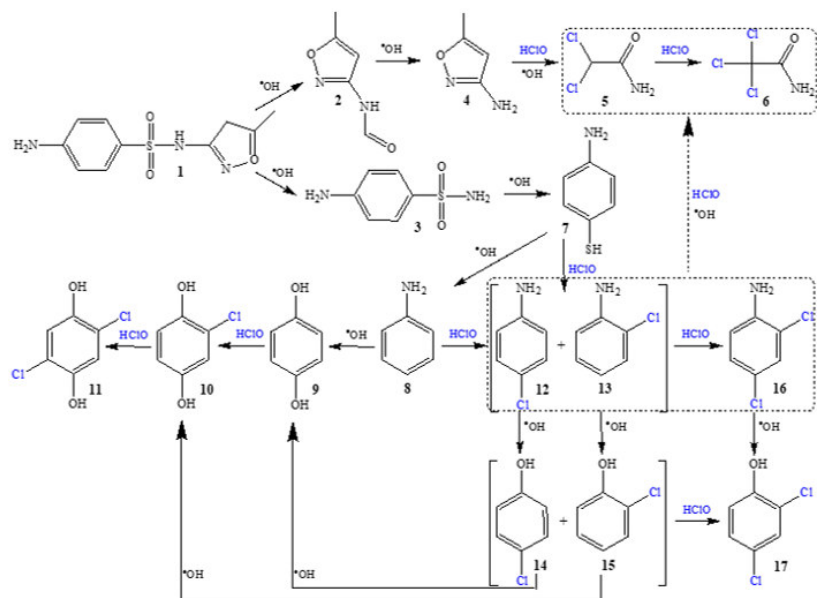


Figura 5.7. Ruta de degradación propuesta para la oxidación del compuesto Sulfametoxazol mediante un proceso tipo Fenton en presencia de HClO.

Conclusiones del capítulo.

Se obtuvo evidencia de la capacidad del electrodo de óxidos Ti|Ir-Sn-Ru para la evolución de cloro activo, estudiando diferentes densidades de corriente en el tratamiento de empleando un medio de composición 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄, obteniendo mayores concentraciones de cloro activo al incrementar la densidad de corriente. Los estudios sobre la influencia del catalizador en la acumulación de cloro activo mostraron una disminución significativa en la concentración de HClO, elucidando su consumo mediante su participación en la reacción tipo Fenton para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$.

Los estudios de degradación de SMX se llevaron a cabo en dos diferentes medios, analizando la influencia de la concentración de Cl⁻ presente en el medio. El proceso de oxidación se llevó a cabo mediante un proceso tipo FEF empleando concentraciones de 35 y 25 mM NaCl, en estos ensayos se evaluó la influencia de la densidad de corriente y la concentración de catalizador. Los resultados mostraron un rápido decaimiento en la concentración del SMX en presencia de 35 mM NaCl ocasionado por las altas concentraciones de cloro activo generadas, sin embargo, menores porcentajes de eliminación

de COT fueron obtenidos a causa de la presencia de compuestos más estables. Por otro lado, la influencia de la concentración de catalizador mostró mejores resultados para concentraciones $[\text{Fe}^{2+}] \leq 0.4 \text{ mM}$, llevando a una mayor producción de radicales $\cdot\text{OH}$, por el contrario, concentraciones mayores de catalizador llevan a la aparición de reacciones parásitas que conducen al consumo de los agentes oxidantes disminuyendo las eficiencias de mineralización. Los mejores resultados fueron obtenidos en un medio $15 \text{ mM NaCl} + 45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ en presencia de 0.4 mM Fe^{2+} y aplicando una $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$. Bajo estas condiciones, se obtuvo una completa eliminación del SMX en 60 minutos, alcanzando 59.7% de remoción de COT después de 420 minutos de tratamiento mostrando un consumo energético $\text{EC}_{\text{COT}} = 0.776 \text{ kWh (g TOC)}^{-1}$. Se identificaron 16 productos intermediarios mediante cromatografía GC-MS, una ruta de degradación fue propuesta para el proceso de oxidación mediante FEF en presencia de HClO.

El estudio de este proceso mostró la contribución del cloro activo en el proceso de oxidación, elucidando las mejores condiciones de j y concentración de catalizador para la obtención de mejores resultados. Sin embargo, la formación de compuestos clorados más estables conduce a bajas eficiencias de mineralización, por lo tanto, es importante realizar más estudios sobre este proceso para la degradación de compuestos farmacéuticos.

CAPÍTULO 6

Mineralización del antibiótico Norfloxacinó mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar empleando ácido hipocloroso y Fe (II).

CAPITULO 6. Mineralización del compuesto Norfloxacino mediante el proceso fotoelectro-Fenton solar empleando ácido hipocloroso y Fe (II).

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los estudios de incineración del antibiótico Norfloxacino por medio del proceso FEFS-HClO empleando ácido hipocloroso generado electroquímicamente y Fe (II) como catalizador en una planta de flujo equipada con un reactor filtro prensa empleando un ánodo de óxidos de Ir-Sn-Ru.

Durante la degradación se evaluó la influencia de la densidad de corriente, concentración de catalizador y la concentración inicial de la molécula de estudio. La eliminación del NFX se obtuvo siguiendo la concentración del compuesto y del carbono orgánico total a lo largo del tiempo de tratamiento. Se realizaron estudios comparativos llevando a cabo la incineración del contaminante mediante los procesos de OA-HClO, EF-HClO y FEF-HClO. Por último, con el objetivo de elucidar la viabilidad del proceso para su uso en el tratamiento de compuestos farmacéuticos presentes en aguas residuales, se llevó a cabo el proceso de degradación empleando como medio agua real.

6.1. Influencia de la densidad de corriente durante el proceso FEFS-HClO.

Además del material de electrodo, un factor importante cuando se trabaja con procesos electroquímicos es la densidad de corriente aplicada, este parámetro determina la cinética electroquímica por lo que, de no emplearse valores adecuados, se puede favorecer reacciones no deseadas que lleven a disminuir las eficiencias del proceso. En este sentido, se evaluó la influencia de la densidad de corriente en el tratamiento de 3 L de solución de concentración 0.312 mM NFX (20 mg L⁻¹ COT), empleando un medio de composición 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, pH 3, una concentración de 0.4 mM Fe²⁺, trabajando a un flujo de 180 L h⁻¹, estudiando cuatro valores de densidad de corriente (5, 10, 15 y 20 mA cm⁻²).

La Figura 6.1 (a) presenta el decaimiento normalizado de la concentración de NFX a lo largo del tiempo de tratamiento. Como se puede observar, el incremento en la densidad de corriente llevó a una rápida degradación del contaminante como consecuencia de una mayor generación de agentes oxidantes, entre los que se tiene el cloro activo. El tiempo más corto de eliminación se obtuvo para una j de 20 mA cm⁻² a los 15 minutos de tratamiento, el

decaimiento de la concentración del NFX se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden, obteniendo una constante aparente de reacción (k) 0.188 min^{-1} ($R^2 = 0.995$). Tiempos mayores de tratamiento fueron requeridos a densidades de corriente menores, alcanzando la completa eliminación del NFX transcurridos 120, 60 y 30 minutos de tratamiento para valores de j de 5, 10 y 15 mA cm^{-2} , mostrando constantes aparentes de reacción más pequeñas, Tabla 6.1.

El proceso de mineralización obtenido a las diferentes condiciones de densidad de corriente se muestra en la Figura 6.1 (b). Similar a lo observado anteriormente, un incremento en los valores de j favoreció el decaimiento de COT, alcanzando valores de 12, 23 y 46% al final del tratamiento, trabajando a valores de j de 5, 10 y 15 mA cm^{-2} , respectivamente. Asimismo, resulta interesante notar que un incremento de j a un valor de 20 mA cm^{-2} inhibe el proceso de mineralización, alcanzando una eliminación del COT del 30% al final de la electrólisis. Este comportamiento está asociado a una mayor concentración de cloro activo generado a corrientes mayores, mismo que puede contribuir a una mayor influencia de este oxidante en el proceso de degradación originando la aparición de compuestos clorados que resultan ser más estables.

Los valores de ECM fueron calculados para cada uno de los casos y se muestran en la Figura 6.1 (c). Como era de esperarse, una mayor ECM se obtuvo aplicando una j de 15 mA cm^{-2} con un valor del 34.5%, condición a la cual el proceso de mineralización se vio favorecido. Por otro lado, menores ECM fueron obtenidas a densidades de corriente menores, obteniendo valores de 5, 27 y 10 % aplicando valores de j de 5, 10 y 20 mA cm^{-2} , respectivamente. La baja ECM obtenida para una j mayor (20 mA cm^{-2}) es resultado de la formación de compuestos más estables y con ello una baja eficiencia de eliminación del COT. De la Figura 6.1 (c) se puede observar una disminución en los valores de ECM a lo largo del tratamiento, mostrándose prácticamente constantes después de 180 minutos de tratamiento, este comportamiento es resultado de la formación de compuestos más estables a tiempos mayores de tratamiento. Adicional a las ECM se calculó en consumo energético para cada uno de los casos, obteniendo valores de 1.03, 0.82, 0.75 y 1.53 kWh (g COT)^{-1} para valores de 5, 10, 15 y 20 mA cm^{-2} , respectivamente.

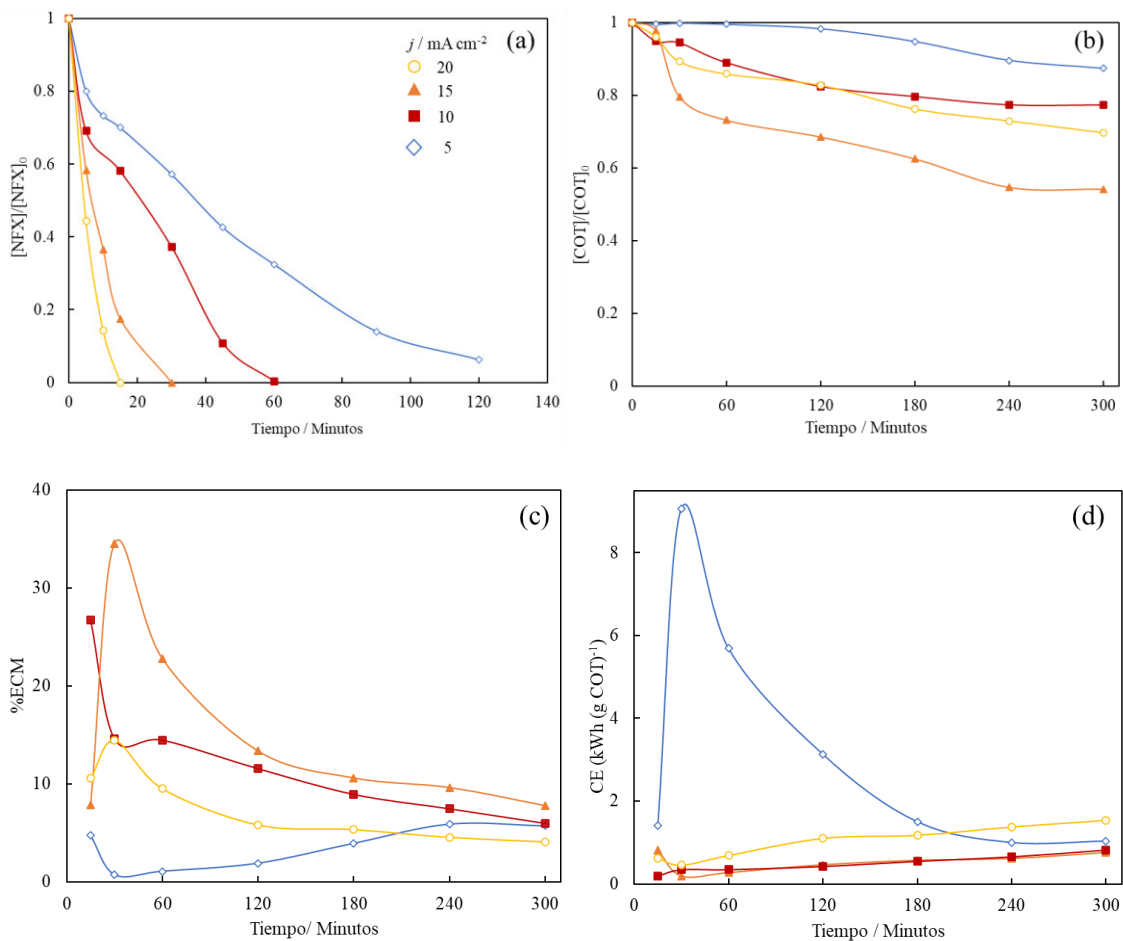


Figura 6.1. Efecto de la densidad de corriente a lo largo del tiempo en (a) el decaimiento de la concentración del NFX, (b) COT normalizado, (c) porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético por g de COT para el tratamiento de 3 L de una solución de 0.312 mM NFX (20 mg L⁻¹ COT) en un medio 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄ a pH 3 mediante el proceso FEFS-HClO en presencia de 0.4 mM Fe²⁺ en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable a un caudal de 180 L h⁻¹.

6.2 Influencia de la concentración de catalizador durante el proceso FEFS-HClO.

Una adecuada concentración de catalizador resulta ser determinante en la eficiencia de eliminación en este tipo de procesos, ya que, el uso de una concentración no adecuada puede llevar a favorecer reacciones no deseadas y con ello disminuir la eficiencia del proceso.

Para garantizar el buen rendimiento del proceso es importante realizar los estudios necesarios para determinar la concentración óptima de catalizador a emplear. El efecto de la concentración de catalizador se estudió durante el tratamiento de 3 L de una solución de concentración 0.312 mM NFX (20 mg L^{-1}) empleando un medio 15 mM NaCl + 45 mM Na_2SO_4 , pH 3, una j de 15 mA cm^{-2} y un flujo de 180 L h^{-1} , la concentración de catalizador se varió en un rango de $0.1 < \text{mM Fe}^{2+} < 0.5$, los resultados se muestran en la Figura 6.2.

La Figura 6.2 (a) presenta el decaimiento de la concentración de NFX a lo largo del tiempo de tratamiento. Se puede observar una rápida eliminación en presencia de 0.1 mM Fe^{2+} obteniendo una k de 0.161 min^{-1} ($R^2 = 0.99$), consiguiendo la completa eliminación a los 30 minutos de tratamiento. A pesar de mostrar cinéticas de eliminación ligeramente más lentas, Tabla 6.1, un tiempo de eliminación de 30 minutos se obtuvo empleando concentraciones de 0.2 y 0.4 mM Fe^{2+} , respectivamente. Por otro lado, un tiempo mayor de tratamiento fue requerido usando una concentración de 0.5 mM Fe^{2+} , consiguiendo la eliminación en 45 minutos, esto se atribuye a la presencia de la reacción parásita donde los radicales $\cdot\text{OH}$ son consumidos por el exceso de catalizador (Ec. 1.5).

Se analizó el decaimiento de la concentración de COT a lo largo del tiempo de tratamiento, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.2 (b). Contrario a lo observado en la Figura 6.2 (a), una baja eliminación de COT se alcanzó en presencia de 0.1 mM Fe^{2+} , obteniendo un decaimiento del 18% de COT al final del tratamiento, este resultado es atribuido a una baja concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ como consecuencia de la baja concentración de catalizador empleado. Por otro lado, el uso de 0.2 mM Fe^{2+} presentó un decaimiento acelerado a tiempos cortos de tratamiento, alcanzando una eliminación del 41% al final de la prueba. Adicional a estos resultados, se obtuvo un comportamiento similar en la eliminación en presencia de 0.4 y 0.5 mM Fe^{2+} , con una eliminación al final de la electrólisis del 46 y 40%, respectivamente. El rápido decaimiento observado a una concentración de 0.2 mM Fe^{2+} se atribuye a una mayor concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ a tiempos cortos de tratamiento, sin embargo, resultó ser insuficiente a tiempos mayores de tratamiento como resultado de la formación de compuestos más estables. Por otro lado, una eliminación más lenta de COT cuando la concentración de $\text{Fe}^{2+} > 0.2 \text{ mM}$, puede estar atribuida al consumo de radicales $\cdot\text{OH}$ por la Ec. 1.5.

Se evaluó la ECM y el CE para cada uno de los casos, como se esperaba, una mayor ECM se obtuvo en presencia de 0.2 mM Fe^{2+} como resultado del rápido decaimiento de COT obtenido a tiempos cortos de tratamiento, con un valor del 56%. Por otra parte, menores ECM se obtuvieron para concentraciones de 0.1, 0.4 y 0.5 mM Fe^{2+} , con eficiencias del 12.8, 35.5 y 40.8 %. Además, del análisis de la Figura 6.2 (c) se observa un decaimiento significativo en los valores de ECM, resultado de la baja eliminación de COT obtenida a tiempos mayores del proceso. Por otro lado, un mayor consumo energético se obtuvo para una concentración de catalizador de 0.1 mM, con un valor de 2.65 kWh (g COT)⁻¹ al final de la electrólisis, lo cual coincide con las bajas eficiencias de corriente obtenidas en esta condición. Para los otros casos de estudio, se obtuvieron consumos energéticos similares, con valores entre 0.75 < CE < 0.89 kWh (g COT)⁻¹.

Del análisis de los resultados obtenidos se puede inferir que la concentración de catalizador óptima para el tratamiento del antibiótico NFX mediante el proceso FEFS-HClO se tiene dentro del rango de $0.2 < \text{Fe}^{2+} \leq 0.4$ mM, lo cual coincide con lo obtenido en los estudios realizados previamente.

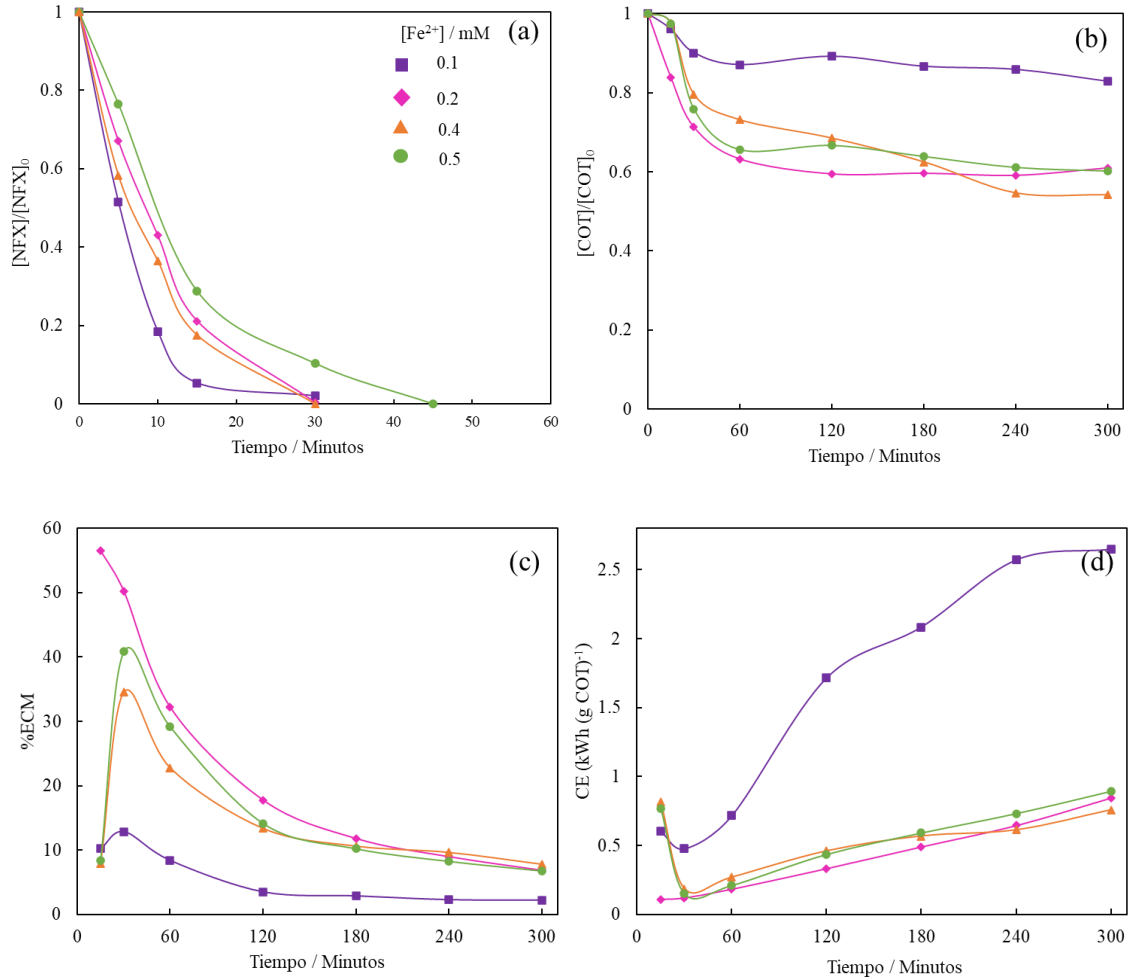


Figura 6.2. Efecto de la concentración de catalizador en (a) el decaimiento normalizado de la concentración de NFX, (b) concentración de COT, (c) porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético por gramo de COT a lo largo del tiempo durante el tratamiento de 3 L de una solución de 0.312 mM NFX (20 mg L^{-1} COT) en un medio 15 mM NaCl + 45 mM Na_2SO_4 a pH 3, mediante el proceso FEFS-HClO en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, aplicando una densidad de corriente de 15 mA cm^{-2} y caudal de 180 L h^{-1} .

6.3. Influencia de la concentración inicial de NFX durante el proceso FEFS-HClO.

Para evaluar la capacidad de eliminación del proceso FEFS-HClO en el tratamiento del antibiótico NFX, se realizaron pruebas incrementando la concentración inicial del

contaminante. Los ensayos se realizaron tratando 3 L de solución empleando un medio de composición 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, pH 3, un flujo de 180 L h⁻¹, aplicando una *j* de 15 mA cm⁻² y 0.4 mM Fe²⁺, los valores de concentración inicial de NFX fueron de 0.156, 0.312 y 0.468 mM, equivalentes a una concentración de COT de 10, 20 y 30 mg L⁻¹, respectivamente.

Del análisis de la Figura 6.3 (a) se observa una rápida eliminación del compuesto para el tratamiento de concentraciones bajas de NFX. El tiempo más corto de eliminación se observó durante el tratamiento de una concentración 0.156 mM NFX, alcanzada a los 10 minutos del proceso, mostrando una constante aparente *k* de 0.277 min⁻¹ (R² = 0.999). A pesar de presentar una cinética más lenta con valores de *k* de 0.11 y 0.07 min⁻¹ para una concentración de 0.312 y 0.468 mM NFX, la completa eliminación se obtuvo a un tiempo de 30 minutos para ambos casos. El comportamiento observado demuestra que el proceso de eliminación de NFX es más eficiente a concentraciones bajas de contaminante.

Por otra parte, se evaluó la mineralización del NFX siguiendo la concentración del COT, Figura 6.3 (b). De forma contraria a lo esperado, una baja eliminación de COT se obtuvo para el tratamiento de una concentración inicial de 0.156 mM NFX (10 mg L⁻¹), mostrando un rápido decaimiento los primeros 30 minutos, mientras que, a tiempos mayores de electrólisis la eliminación de COT fue más lenta, alcanzando una eliminación del 30% al final del tratamiento. Además, un comportamiento similar se obtuvo para el tratamiento de 0.312 y 0.468 mM NFX, alcanzando una eliminación al final de las pruebas del 46 y 44%, respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos, se tiene que, una mayor concentración de contaminante contribuye a mejorar el ataque del NFX mediado por los radicales [•]OH, lo cual se ve reflejado en mayores porcentajes de eliminación de COT. Además, se puede inferir que, durante el tratamiento de una baja concentración de NFX se puede favorecer el proceso de degradación mediado por la acción del cloro activo presente, teniendo como resultado una cinética rápida de eliminación del NFX y, por el contrario, una baja mineralización la cual se puede explicar por la formación de compuestos más estables.

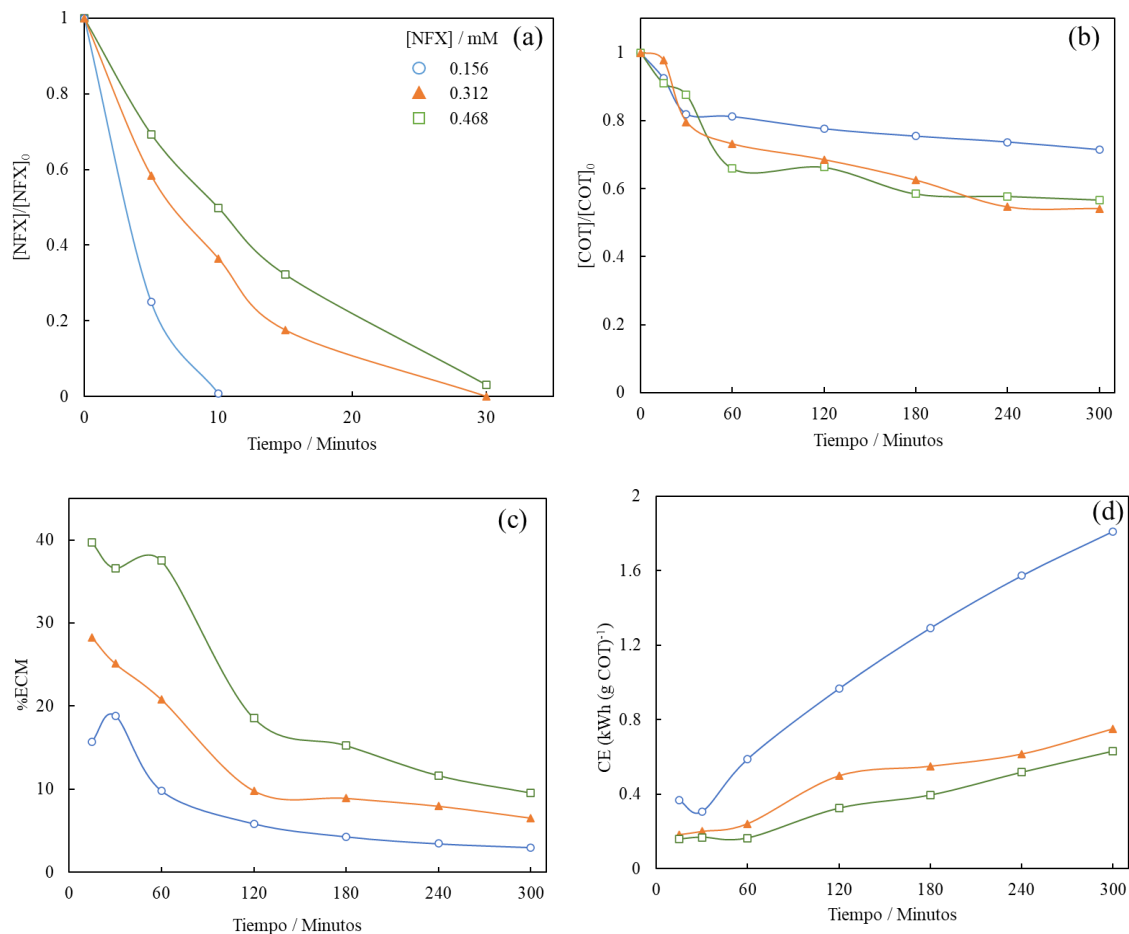


Figura 6.3. Influencia de la concentración inicial de NFX en el (a) decaimiento normalizado de la concentración, (b) concentración de COT, (c) eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético por gramo de COT a lo largo del tiempo durante el tratamiento de 3 L de solución mediante FEFS-HClO en un medio 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, una concentración de 0.4 mM Fe²⁺ a pH 3 en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, aplicando una densidad de corriente de 15 mA cm⁻² y caudal de 180 L h⁻¹.

Los valores de ECM fueron evaluados a lo largo del tratamiento para cada uno de los casos de interés, Figura 6.3 (c). Un incremento en los valores de ECM se obtuvo a concentraciones mayores de contaminante, como resultado de una mayor eliminación de COT, con valores de 15.7, 28.2 y 39.7% obtenidos a tiempos cortos de tratamiento en el tratamiento de concentraciones de 0.156, 0.312 y 0.468 mM NFX. Además, como resultado de la formación de compuestos más estables que llevan a un proceso de mineralización más

lento, las eficiencias de corriente presentaron un decaimiento a lo largo del tratamiento, alcanzando valores de 2.9, 6.5 y 9.5% al final de la prueba. De igual forma, mayores CE se pudieron observar durante el tratamiento de una concentración menor de NFX (0.156 mM), mostrando un incremento a lo largo del proceso, alcanzando un consumo máximo de 1.81 kWh (g COT)⁻¹ al final de la electrólisis. Por último, un bajo CE se obtuvo durante el tratamiento de una concentración de 0.468 mM NFX, con un valor de 0.63 kWh (g COT)⁻¹.

6.4. Estudio comparativo de los procesos OA-HClO, EF-HClO, FEF-HClO y FEFS-HClO.

Se realizó el estudio comparativo para la eliminación del NFX mediante los procesos de OA-HClO, EF-HClO, FEF-HClO. En el estudio de los diferentes procesos se trató un volumen de 3 L de solución de una concentración 0.312 mM NFX (20 mg L⁻¹ COT), pH 3, aplicando una j de 15 mA cm⁻² y un flujo de 180 L h⁻¹, para los procesos Fenton se empleó una concentración de 0.4 mM de Fe²⁺.

La Figura 6.4 (a) presenta el decaimiento de la concentración del NFX obtenido en los diferentes procesos evaluados. Una rápida eliminación se observó durante el proceso OA-HClO, obteniendo la completa eliminación a los 15 minutos de tratamiento, mostrando una constante k 0.179 min⁻¹ ($R^2 = 0.998$). Por otro lado, un comportamiento similar se obtuvo entre los procesos EF-HClO, FEF-HClO y FEFS-HClO, alcanzando la eliminación a un tiempo de 30 minutos, mayor al requerido en el proceso OA-HClO. Los tiempos cortos de tratamiento requeridos en el proceso OA-HClO se pueden atribuir a una mayor reactividad del cloro activo en la eliminación del NFX.

El decaimiento del COT se presenta en la Figura 6.4 (b). Similar a lo observado anteriormente, un rápido decaimiento se aprecia durante el tratamiento mediante el proceso OA-HClO, mostrando una eliminación del 53% obtenida a los 30 minutos de proceso. Asimismo, una eliminación menos eficiente se observó durante el proceso EF-HClO, mostrando un decaimiento de COT más lento, alcanzando una eliminación del 49% al final de la electrólisis. Por otro lado, los procesos FEF-HClO y FEFS-HClO, mostraron un comportamiento similar, con una eliminación del 37% a los 180 minutos de tratamiento, sin embargo, al final de la electrólisis los procesos mostraron una eliminación del 40 y 46% respectivamente. Esta similitud entre los procesos FEF-HClO y FEFS-HClO es consecuencia

de la participación de las reacciones fotolíticas para la eliminación de complejos formados con las especies de hierro, mismas que contribuyen a la regeneración del catalizador, Ec. (1.6) -(1.7). De los resultados obtenidos se observa que, de forma contraria a lo que se esperaba, una mejor eficiencia de eliminación se obtuvo para el proceso OA-HClO, esto puede atribuirse a una mayor reactividad del cloro activo para atacar la molécula. Sin embargo, es importante notar que, a pesar una mayor eliminación obtenida a tiempos cortos durante el proceso OA-HClO, la concentración de COT se muestra constante a tiempos mayores a 60 minutos, esto como resultado de la formación de compuestos más estables y difíciles de eliminar. Por otra parte, la baja eliminación obtenida en los procesos Fenton-HClO puede estar atribuida a la formación de complejos estables entre el NFX y el catalizador, disminuyendo la concentración de catalizador disponible para la reacción tipo Fenton, y con ello la generación de radicales $\cdot\text{OH}$.

Los valores de ECM coinciden con los resultados obtenidos. Como resultado de la rápida eliminación de COT mediante el proceso OA-HClO se obtuvo una alta ECM, con un valor del 139% a tiempos cortos de tratamiento, sin embargo, es importante notar la disminución de esta a lo largo del tiempo, ocasionada por una baja eliminación de COT a tiempos mayores a 60 minutos. Valores similares de ECM se obtuvieron para los procesos EF-HClO, FEF-HClO y FEFS-HClO, alcanzando un valor del 30% transcurridos 30 minutos de tratamiento. Como resultado de la formación de compuestos más estables y con ello la lenta eliminación del COT, la ECM disminuye a lo largo del tiempo, alcanzando un valor mínimo del 8% al final del tratamiento para todos los casos. De igual manera, el CE presentó un incremento a tiempos mayores, alcanzando valores máximos entre 0.75 y 1.03 kWh (g COT)⁻¹.

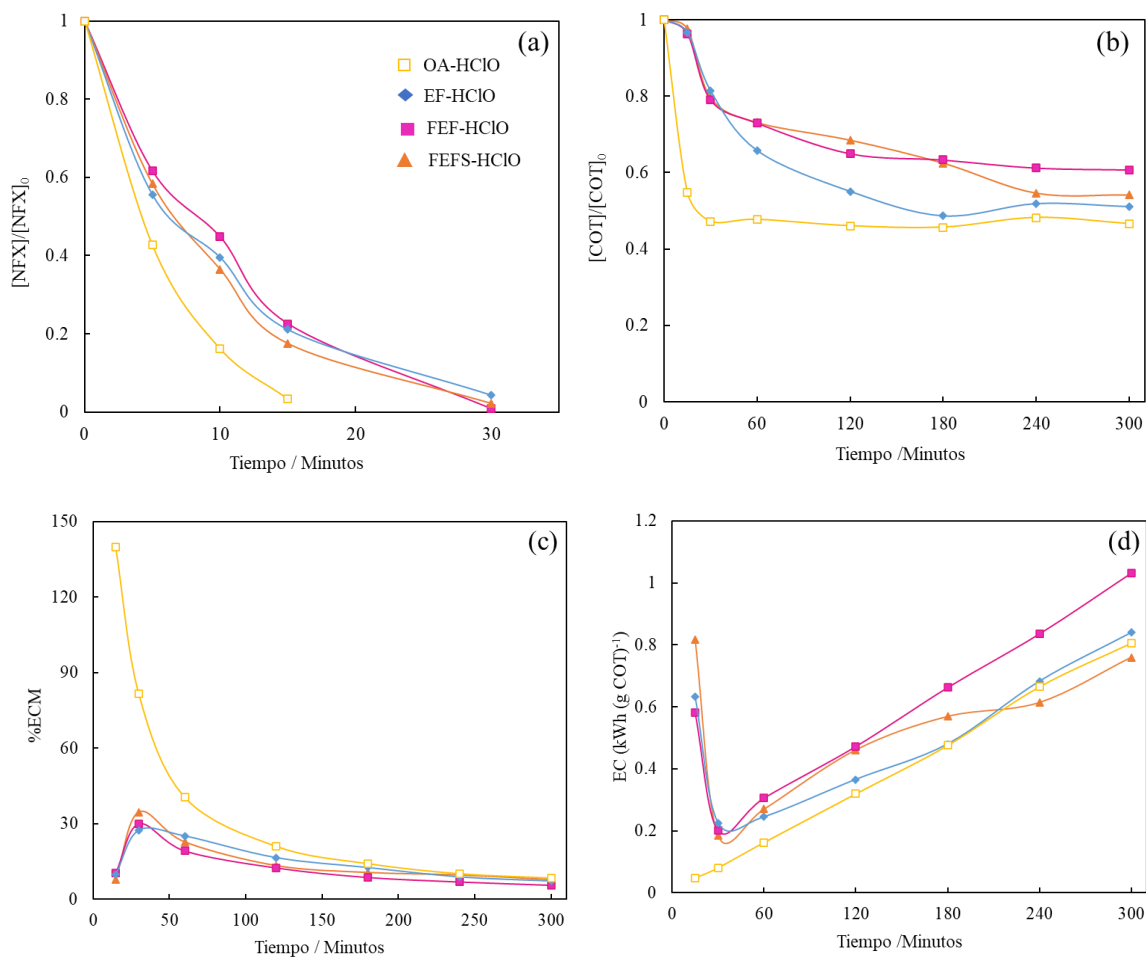


Figura 6.4. Decaimiento normalizado de (a) la concentración de NFX, (b) concentración de COT, (c) eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético a lo largo del tiempo de electrólisis mediante los procesos OA-HClO, EF-HClO, FEF-HClO y FEFS-HClO para el tratamiento de un volumen de 3 L de solución 0.312 mM NFX (20 mg L^{-1} COT), en un medio de composición 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, a pH 3, en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, aplicando una j de 15 mA cm^{-2} y una velocidad de flujo de 180 L h^{-1} . Para los procesos Fenton se empleó una concentración de 0.4 mM Fe^{2+} .

6.5. Degradación del compuesto NFX mediante FEFS-HClO empleando agua residual real.

El proceso de degradación de NFX empleando agua residual real como medio se realizó para el tratamiento de 3 L de solución de una concentración 0.312 mM NFX, pH 3,

aplicando una j de 15 mA cm^{-2} , un flujo de 180 L h^{-1} y 0.4 mM Fe^{2+} . La Figura 6.5 muestra la comparativa de los resultados obtenidos para los dos diferentes medios evaluados.

De la Figura 6.5 (a) se observa una cinética de eliminación más lenta empleando agua real como medio, mostrando un valor de k de 0.075 min^{-1} , 1.6 veces más lenta que la obtenida bajo las mismas condiciones de operación empleando un medio de composición $15 \text{ mM NaCl} + 45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, sin embargo, la completa eliminación se obtuvo a los 30 minutos de tratamiento en ambos casos. Una cinética más lenta empleando agua real se atribuye a una menor generación de cloro activo en este medio y con ello una menor presencia de agentes oxidantes que participen en el proceso. Asimismo, la presencia de otros contaminantes en el agua real lleva a una competencia entre estos y el NFX a ser atacados por los agentes oxidantes generados, disminuyendo la cinética de eliminación del antibiótico.

Adicional a la degradación del contaminante, una lenta y menos eficiente eliminación de COT se observó a lo largo del tratamiento, empleando agua real como medio, Figura 6.5 (b). El proceso que empleó agua real mostró una menor eliminación de COT a tiempos cortos de tratamiento, con una eliminación de COT del 10% a un tiempo de 60 minutos. Sin embargo, es importante notar que la concentración de COT al final de la prueba alcanza un valor similar al obtenido empleando un medio sintético (Tabla 6.1), alcanzando un 41% de eliminación de COT. Aunado a esto, es importante mencionar que la concentración inicial de COT considera la concentración inicial de NFX y la concentración de COT presente en el agua real ($\sim 12 \text{ mg L}^{-1}$), Tabla 3.4. A pesar de mostrar una eliminación lenta, se puede apreciar un decaimiento continuo del COT, caso contrario a lo observado en ensayos anteriores donde la concentración de COT se mantiene prácticamente constante a tiempos largos de tratamiento. De acuerdo con este comportamiento, se puede inferir que, tiempos mayores de tratamiento llevaran a una mayor eliminación de COT empleando agua real, por lo que, el uso de este proceso en aguas residuales reales se vuelve prometedor para el tratamiento de contaminantes orgánicos como los compuestos farmacéuticos.

Se calcularon los valores de ECM a diferentes tiempos de tratamiento, presentados en la Figura 6.5 (c). Eficiencias menores fueron obtenidas a tiempos cortos de electrólisis utilizando agua real como medio, con un valor del 22%, mientras que, para el medio sintético

la eficiencia obtenida fue de 34.5% a un tiempo similar de tratamiento. Además, resulta importante observar que las ECM obtenidas en ambos medios mostraron un comportamiento similar, con valores prácticamente constantes a tiempos mayores a 120 minutos, este comportamiento es atribuido a una eliminación similar de COT al final de la electrólisis. Un mayor CE se obtuvo a un tiempo corto de tratamiento empleando agua real, con un consumo del 1.2 kWh (g COT)⁻¹ al final de la electrólisis.

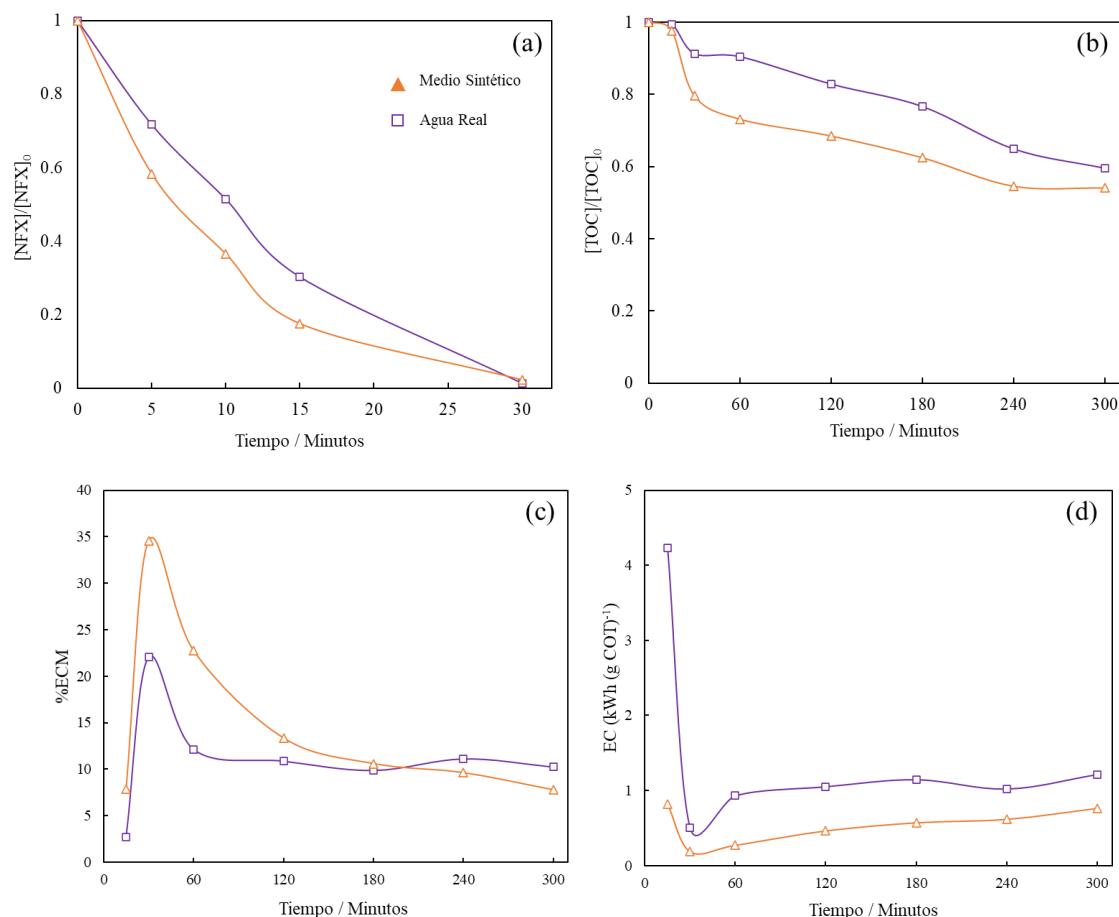


Figura 6.5. Decaimiento normalizado de (a) la concentración de NFX, (b) concentración de COT, (c) eficiencia de corriente de mineralización y (d) consumo energético a lo largo del tiempo de electrólisis mediante FEFS-HClO durante el tratamiento de 3 L de solución 0.312 M NFX (20 mg L⁻¹ COT) en una planta de flujo equipada con un reactor FM01-LC con un ánodo de óxidos de Ti|Ir-Sn-Ru y un cátodo de acero inoxidable, a pH 3, 0.4 M Fe²⁺, aplicando una j de 15 mA cm⁻², una velocidad de flujo de 180 L h⁻¹ en dos medios: 15 M NaCl + 45 M Na₂SO₄ y agua real.

Tabla 6.1. Resultados obtenidos en el tratamiento de durante la incineración del antibiótico Norfloxacino mediante el proceso FEFS-HClO empleando un ánodo de óxidos Ti|Ir-Sn-Ru. Se muestran las constantes aparentes de eliminación, porcentaje de COT y ECM.

[NFX]/mM	[Fe ²⁺]/mM	<i>j</i> /mA cm ⁻²	<i>k</i> /min ⁻¹	<i>R</i> ²	%COT eliminado	%ECM
0.312	0.4	5	0.0199	0.981	12	5
		10	0.034	0.970	23	27
		15	0.122	0.995	46	34
		20	0.1882	0.995	30	10
	0.1	15	0.1617	0.992	17	10
	0.2		0.0835	0.999	39	56
	0.5		0.0801	0.987	40	41
0.156			0.2777	0.999	28	15
0.468	0.4		0.0737	0.998	43	39.7
0.312	---		0.1798	0.998	53	139
	0.4 (EF)		0.1016	0.995	48	27.3
	0.4 (FEF)		0.0936	0.991	39	30
0.312 ^a	0.4		0.075	0.993	40	22

^a Agua real como medio

Conclusiones del capítulo.

Se estudió la capacidad de eliminación del proceso FEFS-HClO durante el tratamiento de soluciones sintéticas empleando el antibiótico NFX como molécula de estudio. Los estudios fueron realizados en un medio de concentración 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄ evaluando la influencia de la densidad de corriente aplicada, la concentración de catalizador y la concentración inicial del NFX. Además, se realizó un estudio comparativo para la degradación del NFX mediante los procesos OA-HClO, EF-HClO y FEF-HClO. Por último, con el objetivo de poder implementar este método de tratamiento en aguas reales, se empleó agua real proveniente de una planta de tratamiento y se evaluó la capacidad del proceso FEFS-HClO para la eliminación del compuesto.

De los estudios realizados, se pudo observar una rápida eliminación de la concentración del NFX a las diferentes condiciones, como resultado de la generación de cloro activo y radicales $\cdot\text{OH}$ provenientes de la reacción tipo Fenton. Los estudios de densidad de corriente mostraron mejores eficiencias trabajando a un valor de j de 15 mA cm^{-2} , mientras que, una densidad de corriente mayor mostró menores eficiencias de mineralización. Por otro lado, se observaron mejores resultados para concentraciones del catalizador con valores entre $0.1 \text{ mM} < \text{Fe}^{2+} < 0.4 \text{ mM}$, obteniendo que a concentraciones mayores el proceso de mineralización es inhibido. Asimismo, un incremento en la concentración de NFX mostró mejores eficiencias de eliminación, alcanzando de eliminación del 46% al final de la electrólisis, para el tratamiento de concentración de 0.468 mM NXF (30 mg L^{-1}). De los ensayos comparativos para el tratamiento mediante los diferentes procesos, se pudo observar una rápida eliminación del COT a tiempos cortos de tratamiento mediante el proceso OA-HClO, sin embargo, la concentración se mantuvo prácticamente constante a lo largo del tratamiento, dando evidencia de la rápida acción del cloro activo en el proceso, llevando a la generación de compuestos más estables de difícil degradación. Por último, el uso de agua real para el tratamiento mostró buenos resultados, con un porcentaje de mineralización del 40%, similar al obtenido empleando agua sintética, lo cual se vuelve prometedor para el uso de este proceso en el tratamiento de contaminantes presentes en aguas residuales reales.

Conclusiones generales y trabajo a futuro.

Conclusiones generales.

La presente investigación se centró en el estudio del proceso tipo Fenton donde el H_2O_2 fue sustituido por el HClO para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, el trabajo se enfocó en el tratamiento de compuestos provenientes de la industria farmacéutica, seleccionando como moléculas de estudio los compuestos SMX y NFX. Previo a los estudios de degradación, se llevó a cabo un estudio teórico y experimental de la capacidad de acumulación de cloro activo en el sistema empleado. El modelo teórico consistió en la simulación de la hidrodinámica dentro del reactor, obteniendo el campo de velocidad y la trayectoria de los elementos del fluido en la celda. Posteriormente, para la obtención de la acumulación de cloro activo se llevó a cabo la simulación de las ecuaciones de transporte de masa acopladas a un caso de distribución de corriente y potencial terciario, ambas físicas fueron ligadas mediante una condición de frontera de flux en el electrodo de trabajo. Los estudios de degradación del compuesto SMX se realizaron mediante el proceso FEF-HClO evaluando la influencia del medio empleado, la densidad de corriente y la concentración de catalizador. Por último, se llevó a cabo la degradación del antibiótico NFX mediante el proceso FEFS-HClO, este estudio consistió en evaluar la influencia de la densidad de corriente, la concentración de catalizador y la concentración inicial del NFX, en el proceso de estudio. Además, se realizaron estudios comparativos mediante los procesos OA-HClO, EF-HClO y FEF-HClO, así como del proceso FEFS-HClO empleando agua real proveniente de un tratamiento secundario.

De los resultados obtenidos del modelo planteado para la acumulación de HClO se pudo observar la influencia del promotor de turbulencia presente en el canal de flujo, llevando a una mejor distribución del fluido dentro del reactor, atenuando la aparición de zonas de alta velocidad a la entrada y salida del canal, mostrando un campo de velocidad prácticamente homogéneo a lo largo del dominio. Este comportamiento se pudo comprobar con la obtención de los perfiles de velocidad a tres diferentes distancias del largo del canal, los cuales se mostraron prácticamente iguales. De la solución de las ecuaciones de transporte de masa ligadas a las ecuaciones de potencial y corriente se pudo obtener el campo de distribución de la concentración dentro del dominio a diferentes valores de densidad de corriente. Un mayor consumo de la especie electroactiva se pudo apreciar en las zonas cercanas al ánodo, donde

la reacción electroquímica para la generación de cloro activo tiene lugar. Estos estudios mostraron un mayor decaimiento en la concentración de Cl^- y como consecuencia una mayor generación de HClO al incrementar la densidad de corriente ($5 \text{ mA cm}^{-2} < j < 20 \text{ mA cm}^{-2}$). El modelo planteado consideró dos reacciones simultáneas en ánodo, la oxidación de Cl^- y la REO, en este sentido, se evaluaron los valores de densidad de corriente atribuidos a cada una de las reacciones, estos resultados permitieron observar que, el 25% de la corriente total aplicada es atribuido a la reacción de generación de cloro activo, mientras que el 75% da lugar a la reacción simultánea de generación de oxígeno. Los resultados de acumulación de HClO obtenidos del modelo fueron comparados con datos experimentales, mostrando un buen ajuste entre ambas curvas. En términos de generación de HClO , se alcanzó una acumulación mayor aplicando una j de 20 mA cm^{-2} , obteniendo valores de 5.69 y 12.2 mM HClO para concentraciones iniciales de 15 y 35 mM Cl^- , respectivamente. Se calculó la EC para los diferentes casos de estudio, obteniendo valores entre 20-30%. Por otro lado, los valores de consumo energético mostraron un ligero incremento cuando se trabajó con una concentración de 15 mM Cl^- , obteniendo $0.05 \text{ kWh (g HClO)}^{-1}$, mientras que, para una concentración de 35 mM Cl^- se calculó un CE de $0.023 \text{ kWh (g HClO)}^{-1}$.

Una vez evaluada la capacidad de acumulación de cloro activo, se realizaron estudios de degradación del compuesto NFX evaluando la influencia de la concentración de catalizador empleando un medio de concentración 35 mM NaCl + 25 mM Na_2SO_4 , los mejores resultados en términos de eliminación de COT se obtuvieron para una concentración de 0.4 mM Fe^{2+} alcanzando un porcentaje de mineralización del 40%, mostrando un CE de $1.13 \text{ kWh (g COT)}^{-1}$. Con el objetivo de mejorar el proceso se disminuyó la concentración de Cl^- presente en el medio, evaluando los parámetros de densidad de corriente y concentración de catalizador. Un mejor rendimiento del proceso se obtuvo empleando un medio de composición 15 mM NaCl + 45 mM Na_2SO_4 , alcanzando la máxima eliminación de COT a una j de 15 mA cm^{-2} y 0.4 mM Fe^{2+} , con un porcentaje de COT removido del 59% y un consumo energético de $0.77 \text{ kWh (g COT)}^{-1}$. De las pruebas realizadas a las mejores condiciones fue posible analizar la formación de los subproductos formados durante el tratamiento, elucidando la participación de los radicales $\cdot\text{OH}$ y el cloro activo en el proceso de degradación. Finalmente, con los resultados obtenidos del análisis de subproductos

formados, se propuso una ruta de degradación para el tratamiento del SMX mediante el proceso FEF-HClO.

Del estudio realizado para la incineración del compuesto NFX se pudo observar la influencia de la densidad de corriente en la degradación del contaminante, obteniendo una mayor eliminación del COT a un j de 15 mA cm^{-2} alcanzando un valor del 46% de COT eliminado después de 5 horas de tratamiento con una ECM del 34%. Por otro lado, del estudio de la densidad de corriente se observó que un incremento en sus valores $j < 15 \text{ mA cm}^{-2}$ inhibe el proceso de mineralización, obteniendo un 30% de COT eliminado a 20 mA cm^{-2} . De los resultados obtenidos en los ensayos a diferentes concentraciones de catalizador se concluye que el proceso FEFS-HClO para mineralización del NFX es más eficiente empleando concentraciones dentro del rango $0.1 < \text{mM Fe}^{2+} < 0.4$. Además, el proceso resultó ser menos eficiente en el tratamiento de una concentración inicial de NFX de 0.156 mM (10 mg L^{-1}) obteniendo un porcentaje de COT removido del 28% al final del proceso. Por otra parte, una mayor remoción de COT se obtuvo durante el proceso OA-HClO, alcanzando una eliminación del 53% a los 30 minutos de tratamiento, sin embargo, no se obtuvo una mayor eliminación a tiempos mayores de tratamiento. Por último, el uso de agua real como medio mostró un decaimiento similar al obtenido empleando agua sintética, con un valor del 40% de COT removido.

En términos generales, el proceso tipo Fenton se presenta como una alternativa al proceso Fenton convencional considerando que la mayoría de las aguas residuales contienen concentraciones de cloruro lo que llevaría a aprovechar dichas especies evitando la adición de otros reactivos. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, una de las principales desventajas que este proceso presenta, es la formación de compuestos clorados más estables, los cuales pueden resultar más tóxicos. Asimismo, este trabajo sienta las bases sobre el estudio de este proceso para su futuro uso en el tratamiento de contaminantes orgánicos, sin embargo, este se debe seguir investigando para poder obtener mejores condiciones de operación que aseguren una mayor eliminación de estos contaminantes enfocándose en su futuro uso en aguas residuales reales.

Trabajo a futuro.

Llevar a cabo el proceso de degradación empleando una menor concentración de cloruro, buscando emplear una concentración mínima que garantice una menor generación de compuestos clorados más estables y mayores eficiencias de eliminación.

Realizar estudios de degradación empleando agua real como medio, evaluando la influencia de los diferentes parámetros que afectan el proceso, densidad de corriente, concentración de catalizador, la concentración inicial de contaminante, así como su capacidad de eliminación en presencia de dos o más contaminantes.

Acoplar el proceso a un tratamiento electroquímico previo, con el objetivo de mejorar la eliminación, las eficiencias de corriente y los consumos energéticos.

Plantear el modelo matemático que describa el proceso tipo Fenton en presencia de HClO durante el tratamiento de compuestos orgánicos persistentes llevando a cabo su validación con resultados obtenidos de forma experimental.

Referencias.

Aguilar Z.G., Brillas E., Salazar M., Nava J.L., Sirés I. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. *App. Catal. B* 206, 2017, 44-52.

Aguilar Z.G., Coreño O., Salazar M., Sirés I., Brillas E., Nava J.L. Ti|Ir-Sn-Sb oxide anodes: service life and role of the acid sites content during water oxidation to hydroxyl radicals. *J. Electroanal. Chem.* 820, 2018, 82-88.

Bottoni P., Caroli S., Barra-Caracciolo A. Pharmaceuticals as priority water contaminants. *Toxic. Environ. Chem.* 92, 2010, 549-565.

Bound J.P., Voulvoulis N. Pharmaceuticals in the aquatic environment: a comparison of risk assessment strategies. *Chemosphere* 56, 2004, 1143-1155.

Brillas E., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Arias C., Cabot P.L., Centellas F. Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a BDD anode and electrogenerated H₂O₂ with Fe (II) and UVA light as catalyst. *Port. Electrochim. Acta* 26, 2008, 15-46.

Brillas E., Sirés I., Oturan, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109, 2009, 6570-6631

Burgos-Castillo R.C., Sirés I., Sillanpää M., Brillas E. Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol A degradation in water effect of sulfate and chloride ions. *Chemosphere* 194, 2018, 812-820.

Calisto V., Esteves V.I. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere* 77, 2009, 1257-1274.

Candeias L.P., Stratford M.R.I., Wardman P. Formation of hydroxyl radicals on reaction of hypochlorous acid with ferrocyanide, a model iron (II) complex. *Free Radic. Res.* 20, 1994, 241-249.

Castañeda L.F., Nava, J.L. Simulations of single-phase flow in an up-flow electrochemical reactor with parallel plate electrodes in a serpentine array. *J. Electroanal. Chem.* 832, 2019, 31-39.

Campagnolo, E.R., Johnson, K.R., Karpati, A., Rubin, C.S., Kolpin, D.W., Meyer, M.T., Esteban, J.E., Currier, R.W., Smith, K., Thu, K.M., McGeehin, M. Antimicrobial residues in animal waste and water resources proximal to large-scale swine and poultry feeding operations. *Sci. Total Environ.* 299, 2002, 89-95.

Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* 39, 1994, 1857-1862.

Coria G., Sirés I., Nava J.L. Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes. *Chem. Eng. J.* 304, 2016, 817-825.

Coria G., Pérez T., Sirés I., Brillas E., Nava J.L. Abatement of the antibiotic levofloxacin in solar photoelectron-Fenton flow plant: Modeling the dissolved organic carbon concentration-time relationship. *Chemosphere* 198, 2018, 174-181.

Cornejo O.M., Murrieta M.F., Castañeda L.F., Nava J.L. Characterization of the environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: A critical review. *Electrochim. Acta* 331, 2020, 135373.

Cornejo, O.M., Nava, J.L., 2021. Mineralization of the antibiotic levofloxacin by the electroperoxone process using a filter-press flow cell with a 3D air-diffusion electrode, *Sep. Purif. Technol.* 254, 117661.

Cruz-Díaz M.R., Rivero E.P., Almazán-Ruiz F.J., Torres-Mendoza A., González I. Design of a new FM01-LC reactor in parallel plate configuration using numerical simulation and experimental validation with residence time distribution (RTD). *Chem. Eng. Process.* 85, 2014, 145-154.

Cruz-Díaz M., Rivera F.F., Rivero E.P., González I. The FM01-LC reactor modeling using axial dispersion model with a reaction term coupled with a continuous stirred tank (CST). *Electrochim. Acta* 63, 2012, 47-54.

Dos Santos C.R., Arcanjo G.S., De Souza Santos L., Koch K., Amaral M.C.S. Aquatic concentration and risk assessment of pharmaceutically active compounds in the environment. *Environ. Poll.* 290, 2021, 118049.

Finley R.L., Collignon P., Larsson D.G.J., McEwen S.A., Li X.Z., Gaze W.H. The scourge on antibiotic resistance: the important role of the environment. *Clin. Infect. Dis.* 57, 2013, 704-710.

García-Segura S., Brillas E. Advances in solar photoelectro-Fenton: decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using and autonomous solar pre-pilot plant. *Electrochim. Acta* 140, 2014, 384-395.

Gonsens H., Ferech M., Vander S.R., Elseviers M. Outpatient antibiotic use in Europe and association with resistance: a cross-national database study. *Lancet* 265, 2005, 579-87.

González-González R.B., Sharma A., Parra-Saldívar R., Ramirez-Mendoza A., Bilal M., Iqbal H.M.N. Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon dots as robust materials. *J. Hazard. Mater.* 423, 2022, 127145.

Gou Y., Chen P., Yang L., Li S., Pend L., Song S., Xu. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. *Chemosphere* 270, 2021, 129481.

Harp D.L. *Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater*, Hach Company, U.S.A, 2002, 1-5.

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

Homem V., Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices- A review. *J. Environ. Manage.* 92, 2011, 2304-2347.

Hutchings M., Truman A., Wilkinson B., 2019. Antibiotics: past, present and future. *Curr. Opin. Microbiol.* 51, 72-80.

Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manag.* 182, 2016, 351-366.

Jiang Q., Feng M., Ye C., Yu X. Effects and relevant mechanisms of non-antibiotic factors on the horizontal transfer of antibiotic resistance genes in water environments: A review. *Sci. Total Environ.* 806, 2022, 150568.

Jones O.A.H., Lester J.N., Voulvoulis N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water?. *Trends Biotechnol.* 23, 2005, 163-167.

Jones O.A.H., Voulvoulis N., Lester J.N. Partitioning behavior of five pharmaceutical compounds to activated sludge and river sediment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 2006, 297-305

Kishimoto N., Sugimura E. Feasibility of an electrochemically assisted Fenton method using $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ system as an advanced oxidation process. *Water Sci. Technol.* 62, 2010, 2321-2329.

Kishimoto N., Kitamura T., Kato M., Otsu H. Influence of chelating agents on Fenton-type reaction using ferrous ion and hypochlorous acid. *J. Water Environ. Technol.* 11, 2013, 21-32.

Khetan S.K., Collins T.J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chem. Rev.* 107, 2007, 2319-2364.

Klein E.Y., Van Boeckel T.P., Martinez E.M., Pant S., Gandra S., Levin S.A. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115, 2018, E3463-E3470.

Klein E.Y., Milkowska-Shibata M., Tseng K.K., Sharland M., Gandra S., Pulcini C. Assessment of WHO antibiotic consumption and access targets in 76 countries, 2000-15: an analysis of pharmaceutical sales data. *Lancet. Infect. Dis.* 21, 2021, 107-115.

Kümmerer K., 2009a. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowledge and future challenges. *J. Environmen. Manage.* 8, 2009a, 2354-2366.

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

Liu X., Zhou Y., Zhang J., Luo L., Yang Y., Huang H. Peng H., Tang L., Mu Y. Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps. *Chem. Eng. J.* 347, 2018, 379-397.

Majumder A., Gupta B., Gupta A.K. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environ. Res.* 176, 2019, 108542.

Manzetti S., Ghisi R. The environmental release and fate of antibiotics. *Mar. Pollut. Bull.* 79, 2014, 7–15.

Martínez-Huitle C., Brillas E. Electrochemical alternatives for drinking water disinfection, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (11), 2008, 1998–2005.

Mirzaei A., Chen Z., Haghghat F., Yerushalmi L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes- A review. *Chemosphere* 174, 2017, 65-688.

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

Moreira F.C., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P. Electrochemical advanced processes: A review on their application to synthetic and real wastewater, *Appl. Catal B: Environ.* 202, 2017, 217-261.

Moura D.C., Brito C.N., Quiroz M.A., Pergher A.B.C., Martinez-Huitle C.A. Cl-mediated electrochemical oxidation for the treating an effluent using platinum and diamond anodes, *J. Water Process. Eng.* 8, 2015, e31–e36.

Nava J.L., Núñez F., González I. Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0. *Electrochim. Acta* 52, 2007, 3229-3235.

Neodo S., Rosestolato D., Ferro S., De Battisti A. On the electrolysis of diluted chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate, and perchlorate, *Electrochim. Acta* 80, 2012, 282–291.

Newman J., Thomas-Alyea K.E, 2004. *Electrochemical Systems*, third ed. Wiley-Interscience, New Jersey.

Nikolaou A., Meric S., Fatta D. Ocurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 2007, 1225-1234.

Ohno M., Otsuka M., Okamoto Y., Yagisawa M., Kondo S., Öppinger H., Hoffmann H., Sukatsch D., Hepner L., Male C., 2010. Antibiotics. In: Ullmann, F. (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim.

Oturan M.A., Sirés I., Zhou M., 2018. *Electro-Fenton process: New trends and scale up*, volume 61, Springer, Singapore.

Over H. Surface chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogenous Catalysis and Electrocatalysis: From fundamental and applied research. *Chem. Rev.* 112, 2012, 3356–3426.

Özcan A., Özcan A.A., Demirci Y. Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment. *Chem. Eng. J.* 304, 2016,518-526.

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

Poyatos J., Muñio M., Almecija M., Torres J., Hontoria E., Osorio F. Advanced oxidation process for wastewater treatment state of the art. *Water Air Soil Pollut.* 205, 2010, 187-204.

Pérez T., León M.I, Nava J.L. Numerical simulation of current distribution along the boron-doped diamond anode of a filter-press-type FM01-LC reactor during the oxidation of water. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 707, 2013, 1-6.

Pérez T., Nava J.L. Numerical simulation of the primary, secondary and tertiary current distributions on the cathode of a rotating cylinder electrode cell. Influence of using plates and concentric cylinder as counter electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 719, 2014, 106-112.

Pérez T., Sirés I., Brillas E., Nava J.L. Solar photoelectron-Fenton flow plant modeling for the degradation the antibiotic erythromycin in sulfate medium. *Electrochim. Acta.* 228, 2017, 45-56.

Poyatos J., Muñio M., Almecija M., Torres J., Hontoria E., Osorio F. Advanced oxidation process for wastewater treatment state of the art. *Water Air Soil Pollut.* 205, 2010, 187-204.

Redshaw C.H., Cooke M.P., Talbot H.M., McGrath S., Rowland S.J. Low biodegradability of fluoxetine HCl, diazepam and their human metabolites in sewage sludge-amended soil. *J. Soil. Sediment.,* 8, 2008, 217-230.

Rivera F.F., Cruz-Díaz M.R., Rivero E.P., González I. Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed-closed boundary conditions. *Electrochim. Acta* 56, 2010, 361-371.

Rivera F.F., Ponce de León C., Nava J.L., Walsh F. The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications, *Electrochim. Acta* 163, 2015, 338–354.

Rivera F.F., Hidalgo P.E., Castañeda-Záldívar F., Terol-Villalobos I.R., Orozco G. Phenomenological behavior coupling hydrodynamics and electrode kinetics in a flow electrochemical reactor. Numerical analysis and experimental validation. *Chem. Eng. J.* 355, 2019, 457-469.

Rivera F.F., Pérez T., Castañeda L.F., Nava J.L. Mathematical modeling and simulation of electrochemical reactors: A critical review. *Chem. Eng. Sci.* 239, 2021, 116622.

Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.A., Prados-Joya G., Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93, 2013, 1268-1287.

Rivero E.P., Cruz-Díaz M.R., Almazán-Ruiz F.J., González I. Modeling the effect of non-ideal flow pattern tertiary current distribution in a filter-press-type electrochemical reactor for copper recovery. *Chem. Eng. Res. Design* 100, 2015, 422-433.

Rivero E.P., Granados P., Rivera F.F., Cruz, M., González, I. Mass transfer modeling and simulation at rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery. *Chem. Eng. Sci.* 65, 2010, 3042-3049.

Rivero E.P., Rivera F.F., Cruz-Díaz M.R., Mayen E., González I. Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-L: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient, *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 2012, 1969-1978.

Rivero E.P., Rodríguez F.A., Cruz-Díaz M.R., González I. Reactive diffusion migration layer and mass transfer wall function to model active chlorine generation in a filter press type electrochemical reactor for organic pollutant degradation. *Chem. Eng. Res. Design* 138, 2018, 533-545.

Rosales M., Pérez T., Nava J.L. Computational fluid dynamic simulations of turbulent flow in a rotating cylinder electrode reactor in continuous mode of operation. *Electrochim. Acta* 194, 2015, 338-345.

Rosales M., Nava J.L. Simulations of turbulent flow, mass transport, and tertiary current distribution on the cathode of a rotating cylinder electrode reactor in continuous operation mode during silver deposition, *J. Electrochem. Soc.* 164, 2017, E3345-E3353.

Sandoval M., Fuentes R., Walsh F.C., Nava J.L., Ponce de León C. Computational fluid dynamics simulations of single-phase flow reactor having a stack of three cells. *Electrochimica Acta* 216, 2016, 490-498.

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

Sim W.J., Lee J.W., Oh J.E. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and drivers in Korea. *Environ. Pollut.* 158, 2010, 1938-1947.

Sim W.J., Lee E.S., Shin S.K., Hwang S.R., Oh J.E. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere* 82, 2011, 179-186.

Singer A.C., Shaw H., Rhodes V., Hart A. Review of antimicrobial resistance in the environment and its relevance to environmental regulators. *Front. Microbiol.* 7, 2016, 1728.

Sirés I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (14), 2014, 8336–8367.

Sirés I., Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environ. Int.* 40, 2012, 212-229.

Stackelberg P.E., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Henderson A.K., Reissman D.B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant, *Sci. Total Environ.* 329, 2004, 99–113.

Thiam A., Sirés I., Centella F., Cabot P.L., Brillas E. Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: Identification of intermediates, *Chemosphere* 136, 2015, 1-8.

Trassati S. Understanding the success of DSA ®. *Electrochim. Acta* 45, 1987, 2377-2385.

Trasatti S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA ®, *Electrochim. Acta* 45 (15–16), 2000, 2377–2385.

Vacca A., Mascia M., Palmas S., Mais S., Rizzadini S. On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 2015, 2244–2251.

Vanderford B.J., Pearson R.A., Rexing D.J., Snyder S.A. Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 75, 2003, 6265-6274.

Versteeg H.K., Malalasekera W., 1995. *An introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method*, Longman, London.

Wang J., Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Sci. Tot. Environ.* 701, 2020, 135023.

Weigand, B., Ferguson, J.R., Crawford, M.E., 1997. An extended Kays and Crawford turbulent Prandtl number model, *Int. J. Heat Mass Transf.* 40, 4191–4196.

Zainab, A.M., Junaid M., Xu N., Malik R.N. Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks. *Water Res.* 187, 2020, 116455.

Zhang R., Yang S., An Y., Wang Y., Lei Y., Song L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in landfills. *Sci. Tot. Environ.* 806, 2022, 150647.