

Estudio del mecanismo de reacción de la degradación de fármacos en un reactor electroquímico de flujo paralelo empleando ánodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ para promover la generación de radicales hidroxilo, así como cátodos de carbón para promover la generación de H_2O_2

Doctorando: Moisés Jonathan
Yáñez Ángeles

Directores: Dr. Ignacio Sirés Sadornil
y Dra. Erika Bustos Bustos

Tutor: Dr. Pere L. Cabot Julià



Introducción

Objetivos

Metodología

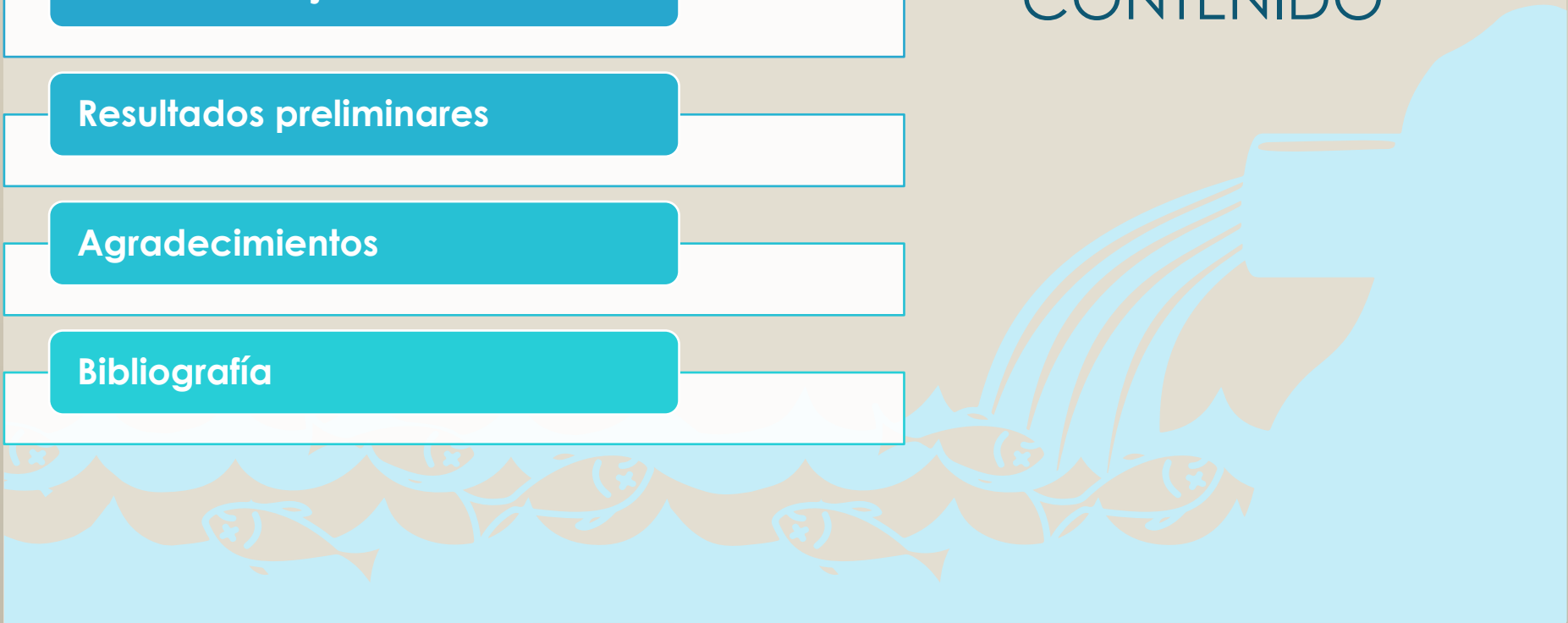
Plan de trabajo

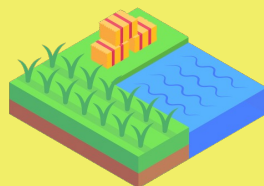
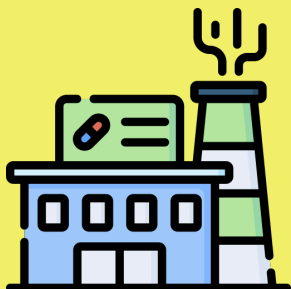
Resultados preliminares

Agradecimientos

Bibliografía

CONTENIDO



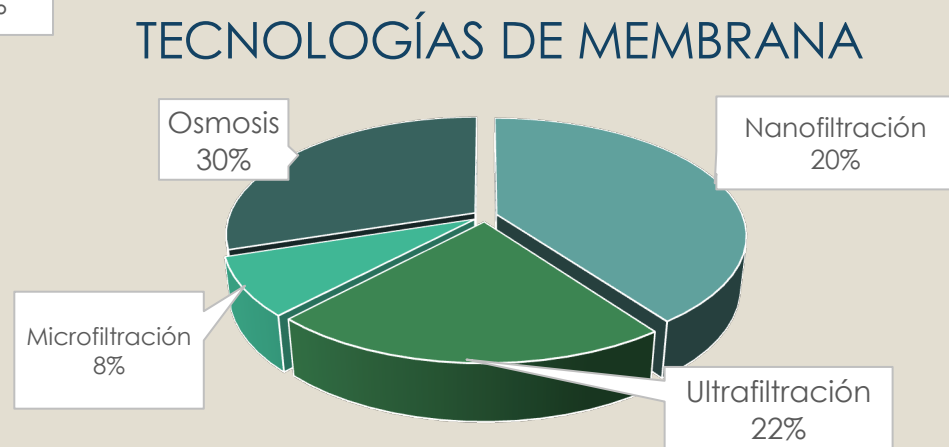
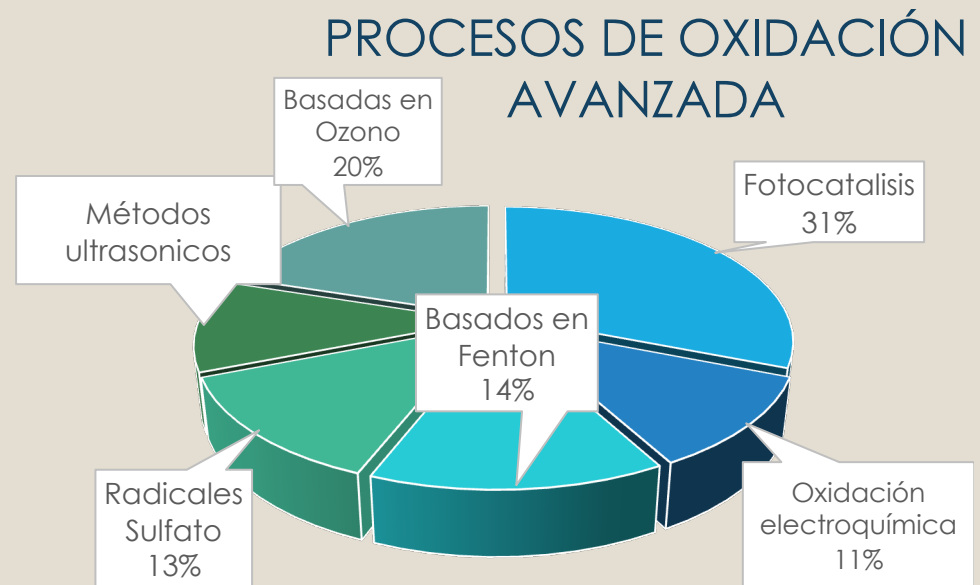
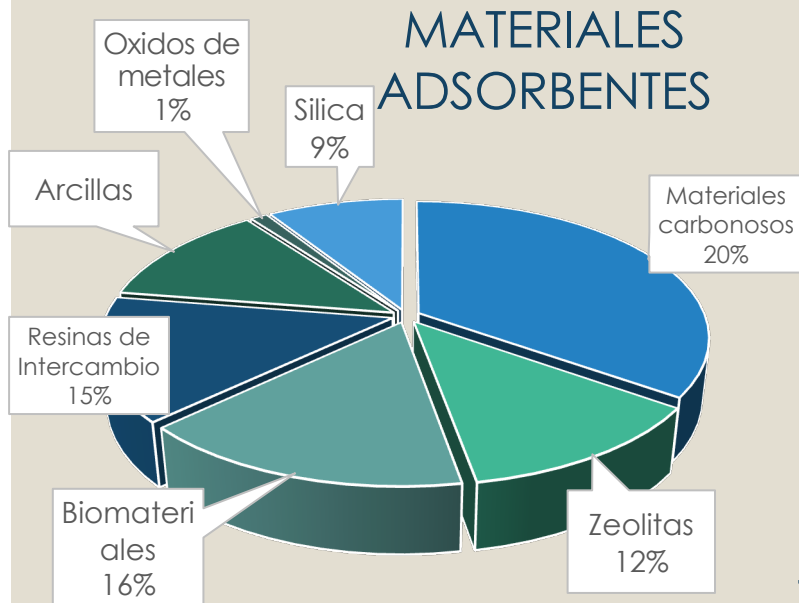


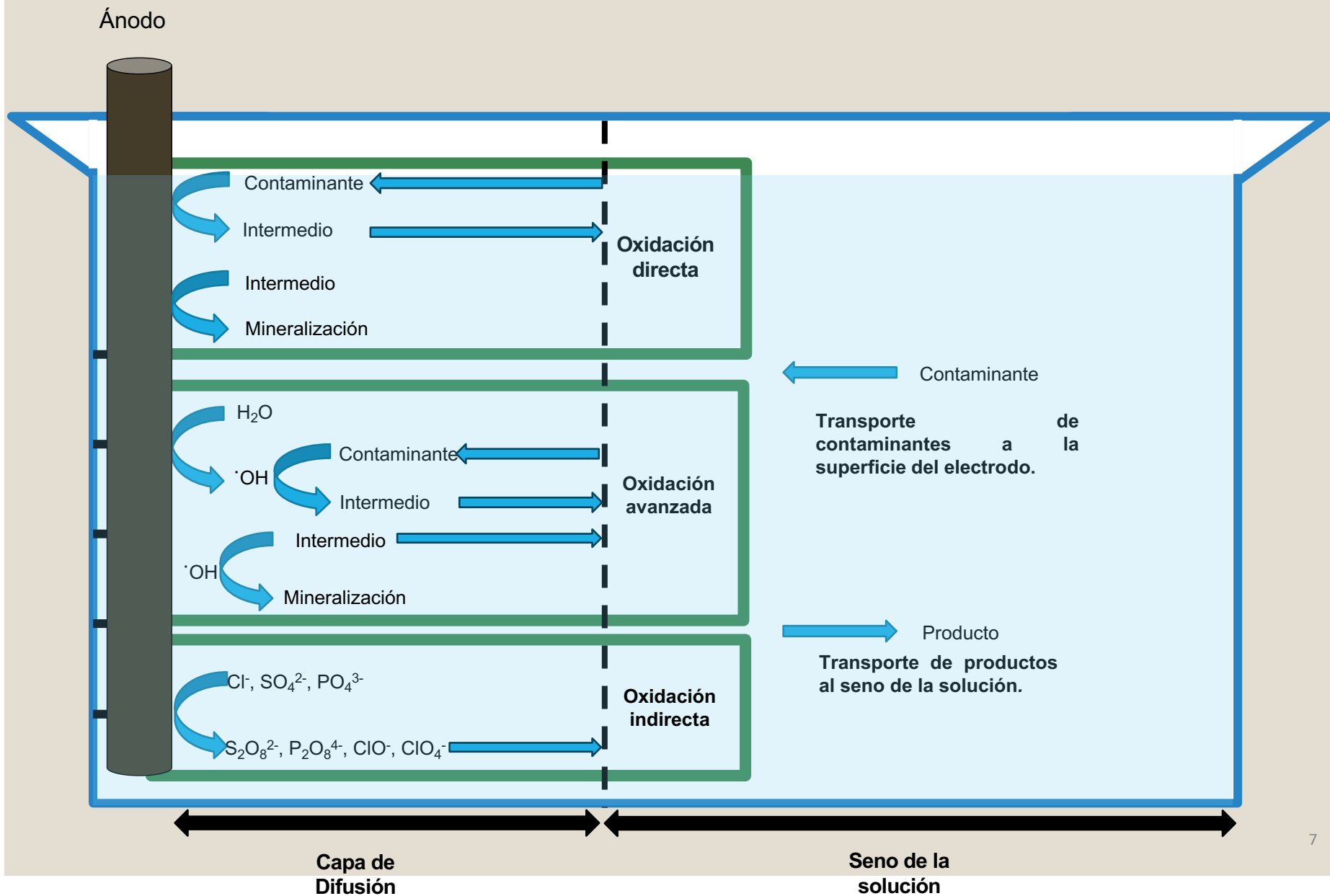
Contaminantes emergentes reportados en 2017 y 2018 en Scopus

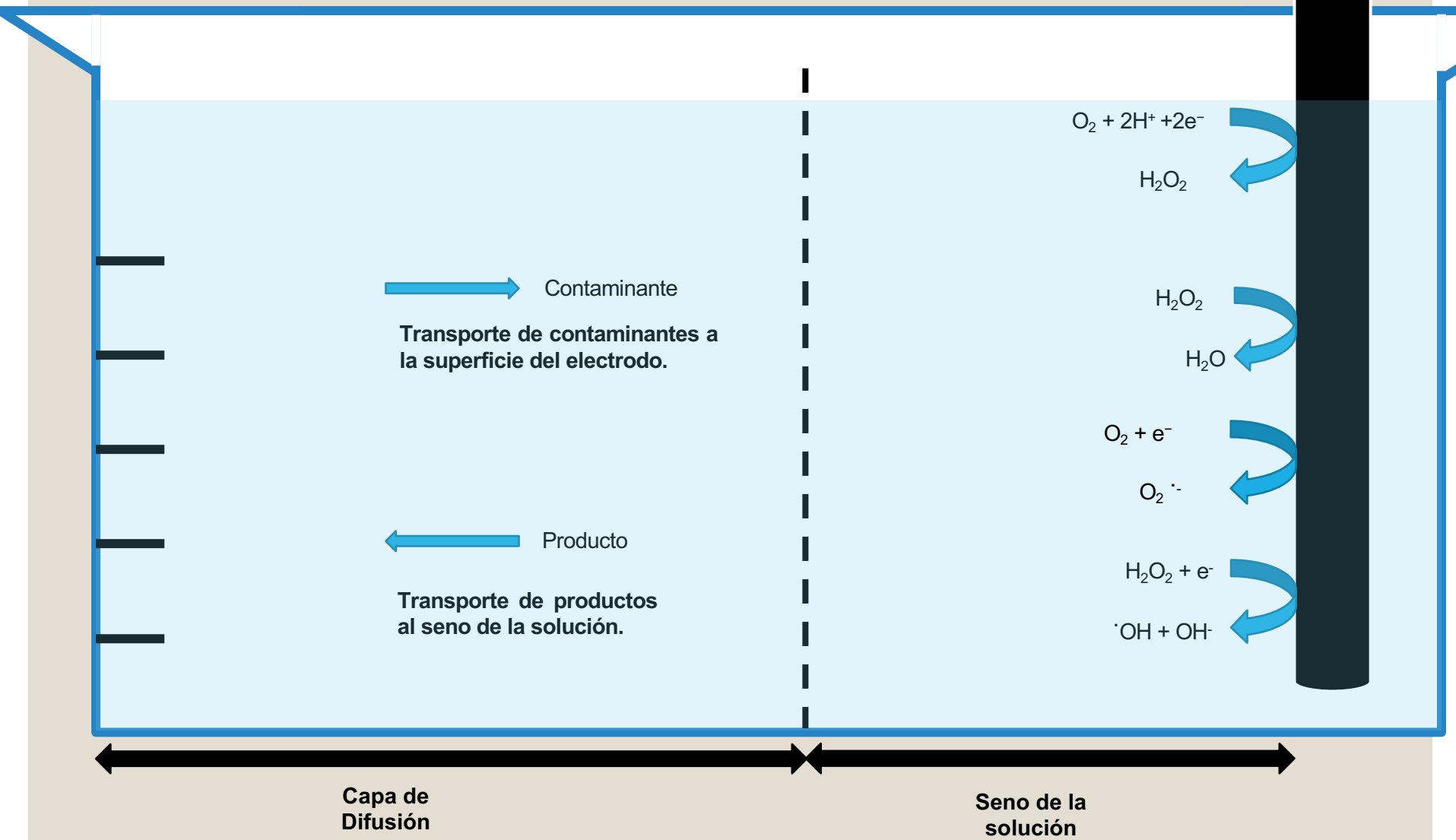
Fuente	Tipo	Rango (ng/L)	# de países reportados
Agua potable	Fármacos	10.3	1
	Drogas	0.61-28.3	1
	Industria alimenticia	2.4-683	1
	Productos de cuidado personal	1.1-50	1
Efluente de PTARs	Fármacos	0.103-1673000	9
	Agricultura	78	1
	Drogas	50-1721	3
	Industria alimenticia	2.4-7630	4
	Productos de cuidado personal	<0.6-500	4
Ríos/ agua superficial	Fármacos	0.11-276000	15
	Agricultura	1-25900	5
	Drogas	4-490	2
	Industria alimenticia	1.7-24961	7
	Productos de cuidado personal	0.4-5100	8
Agua de mar	Fármacos	0.0038-1219	5
	Industria alimenticia	0.03-7708	3
	Productos de cuidado personal	0.0036-1.21	1
Agua subterránea	Fármacos	0.33-339	2
	Agricultura	9.28	1
	Industria alimenticia	50.9	1
	Productos de cuidado personal	3.7-1853	2



Límites Permisibles de la NOM-001-SEMARNAT-2021																		
Parámetros (*) (miligramos)	Ríos, arroyos, canales, drenes			Embalses, lagos y lagunas			Zonas marinas mexicanas			Suelo								
	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.	Riego de áreas verdes			Infiltración y otros riegos			Cárstico		
	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.	P.M	P.D.	V.I.
Temperatura (°C)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Grasas y Aceites	15	18	21	15	18	21	15	18	21	15	18	21	15	18	21	15	18	21
Sólidos Suspendedos Totales	60	72	84	20	24	28	20	24	28	30	36	42	100	120	140	20	24	28
Demanda Química de	150	180	210	100	120	140	85	100	120	60	72	84	150	180	210	60	72	84
Carbono Orgánico	38	45	53	25	30	35	21	25	30	15	18	21	38	45	53	15	18	21
Nitrógeno Total	25	30	35	15	25	30	25	30	35	NA	NA	NA	NA	NA	NA	15	25	30
Fósforo Total	15	18	21	5	10	15	15	18	21	NA	NA	NA	NA	NA	NA	5	10	15
Huevos de Hemilito (huevos/litro)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1								
Escherichia coli,	250	500	600	250	500	600	250	500	600	250	500	600	250	500	600	50	100	200
Enterococos fecales* (NMP/100ml)	250	400	500	250	400	500	250	400	500	250	400	500	250	400	500	50	100	200
pH (UpH)	6-9																	
Color verdadero	Longitud de onda									Coeficiente de absorción espectral máximo								
	436 nm									7,0 m -1								
	525 nm									5,0 m -1								
	620 nm									3,0 m -1								
Toxicidad aguda (UT)	2 a los 15 minutos de exposición																	









Objetivo 1

Caracterización electroquímica de los ánodos con óxidos de metales de transición.



Objetivo 2

Determinación de especies reactivas oxidantes.



Objetivo 3

Determinación de la eficiencia de degradación de AMX y KET.



Objetivo 4

Evaluar los productos de reacción de la degradación de AMX y KET en las condiciones en estudio por técnicas cromatográficas de líquidos y gases acopladas a espectrometría de masas, para la construcción de los mecanismos de degradación correspondientes.



Objetivo 5

Escalar el reactor electroquímico para degradar AMX y KET de nivel laboratorio a planta piloto, una vez que se tengan las mejores condiciones a nivel laboratorio.





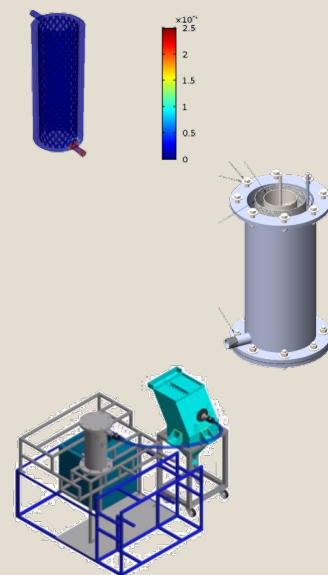
Determinación de especies reactivas oxidantes

- Radicales $\cdot\text{OH}$
- H_2O_2 y cloro activo



Evaluar los productos de reacción de la degradación de la AMX y KET

- Elucidación de los mecanismos de degradación (LC-MS, GC-MS).



Caracterización electrodos

- Área electroactiva (A_{elec})
- Morfología de los electrodos
- Curvas I-E a corriente muestreada



Determinación de la eficiencia de degradación de la AMX y el KET

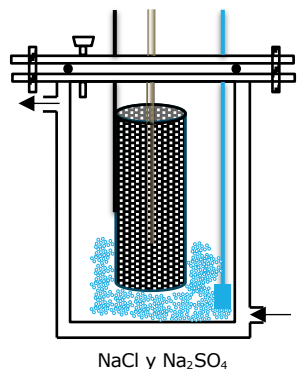
- Cromatografía de HPLC-UV/Vis
- Carbono orgánico total (COT)
- Demanda química de oxígeno (DQO)
- Cinética de degradación



Escalado del reactor de nivel laboratorio a planta piloto

- Realización de tests en un sistema de 1-15 L





Electrooxidación (EO)

- ✓ **Ánodo:** $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ | Ti
- ✓ **Cátodo:** Tela de Carbón, Ti
- ✓ **Potencial:** 2,5 V
- ✓ **O₂:** 35,2 cm³ min⁻¹
- ✓ **Volumen:** 80 mL
- ✓ **Agitación:** 300rpm



Agilent Cary Eclipse espectrofotómetro de fluorecencia

- ✓ **Longitud de onda de excitación (λ_{ex}) y emisión (λ_{em})-** 340 nm y 456 nm, respectivamente

DQO

- ✓ Espectrofotometro HACH
- ✓ Method 8000

UHPLC – UV/Vis



- ✓ **Tampón fosfato:** buffer (0,01 mol L⁻¹), a pH 4,8 + CH₃N, 95:5 v/v
- ✓ **Flujo:** 1,3 mL min⁻¹
- ✓ **Columna:** Sunfire® 10 µm C18, 250 x 4,6 mm at 27 °C.
- ✓ **Señal AMX:** 229 nm



Espectrofotómetro
UV/Vis HACH modelo
DR-6000

Espectrofotómetro UV/Vis

- ✓ **H₂O₂** – M. espectrofotométrico Eisenberg usando (TiOSO₄) a una $\lambda = 406$ nm
- ✓ **Cl₂**- *N*,-dietil-*p*-fenilamida (DPD), a una $\lambda = 515$ nm



✓ **Microscopio-** MAIA
TESCAN
✓ **Aumento-** 10.000x
Voltaje- aceleración de
15 kV

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)



TOC-V CSN SHIMADZU

TOC

Principio- oxidación completa del carbono orgánico a CO_2 mediante combustión catalítica, y luego se mide la cantidad de CO_2 producida.

EPR



Principio- se aplica un campo magnético externo; los electrones desapareados en una muestra pueden ser excitados a un estado de energía más alto, y cuando se produce la transición de vuelta al estado original, se emite energía en forma de radiación electromagnética en una banda de microondas. La frecuencia de la radiación emitida está relacionada con la energía de los espines y, por lo tanto, con la estructura molecular de la muestra.

Toxicidad



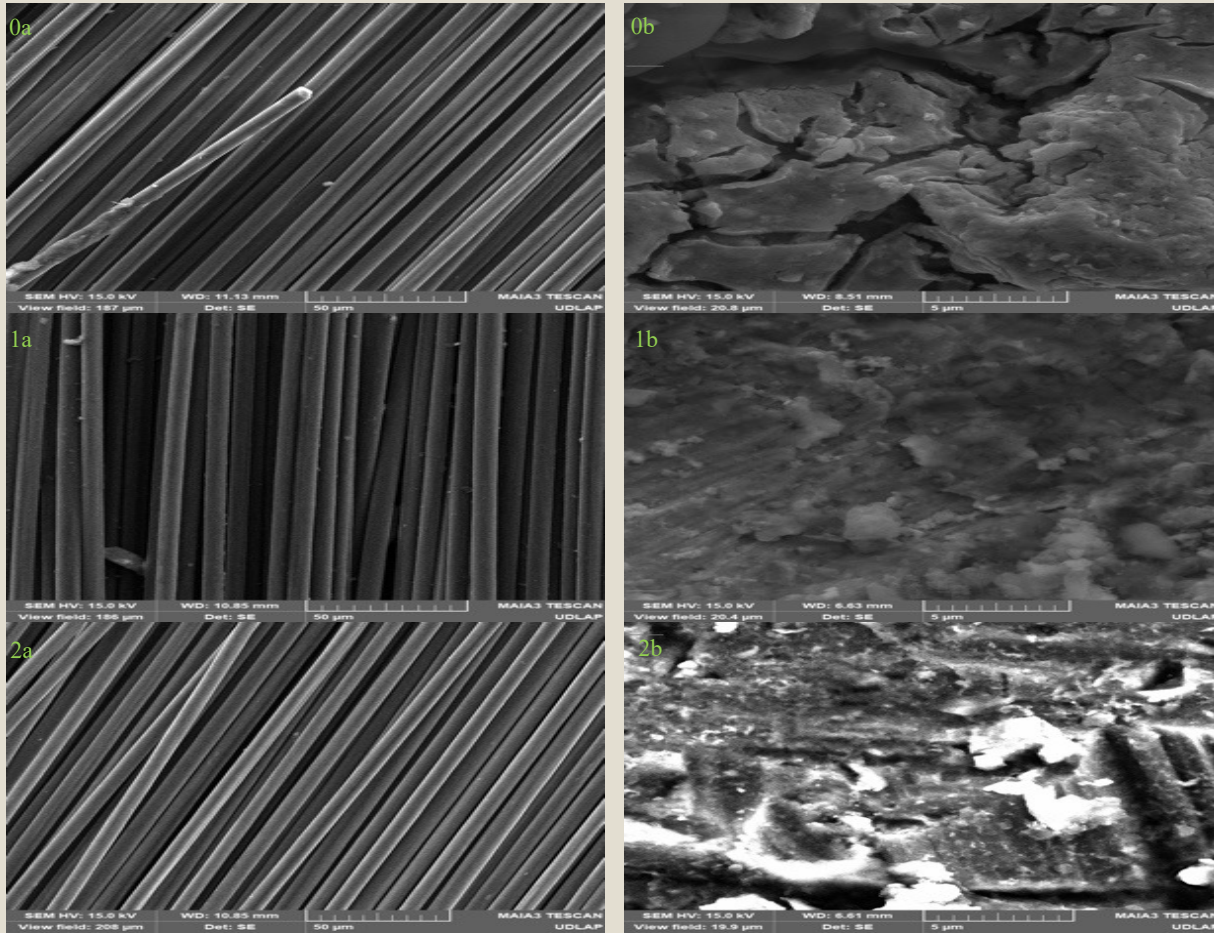
Principio- respuesta que se evalúa es la ausencia de movilidad o la muerte, bajo condiciones de exposición controlada del crustáceo del Orden Cladocera *D. magna*, durante 48 h.

ACTIVIDAD	Cuatrimestre											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
OBJETIVO 1	x	x	x									
OBJETIVO 2				x	x	x						
OBJETIVO 3					x	x	x					
OBJETIVO 4						x	x	x	x			
OBJETIVO 5								x	x	x	x	
Estancia en Universidad de Barcelona					x	x	x					
OBJETIVO 6 (formación y docencia)			x			x			x	x		
OBJETIVO 6(redacción de artículos)			x			x			x			
OBJETIVO 6 (preparación y redacción de tesis)											x	x

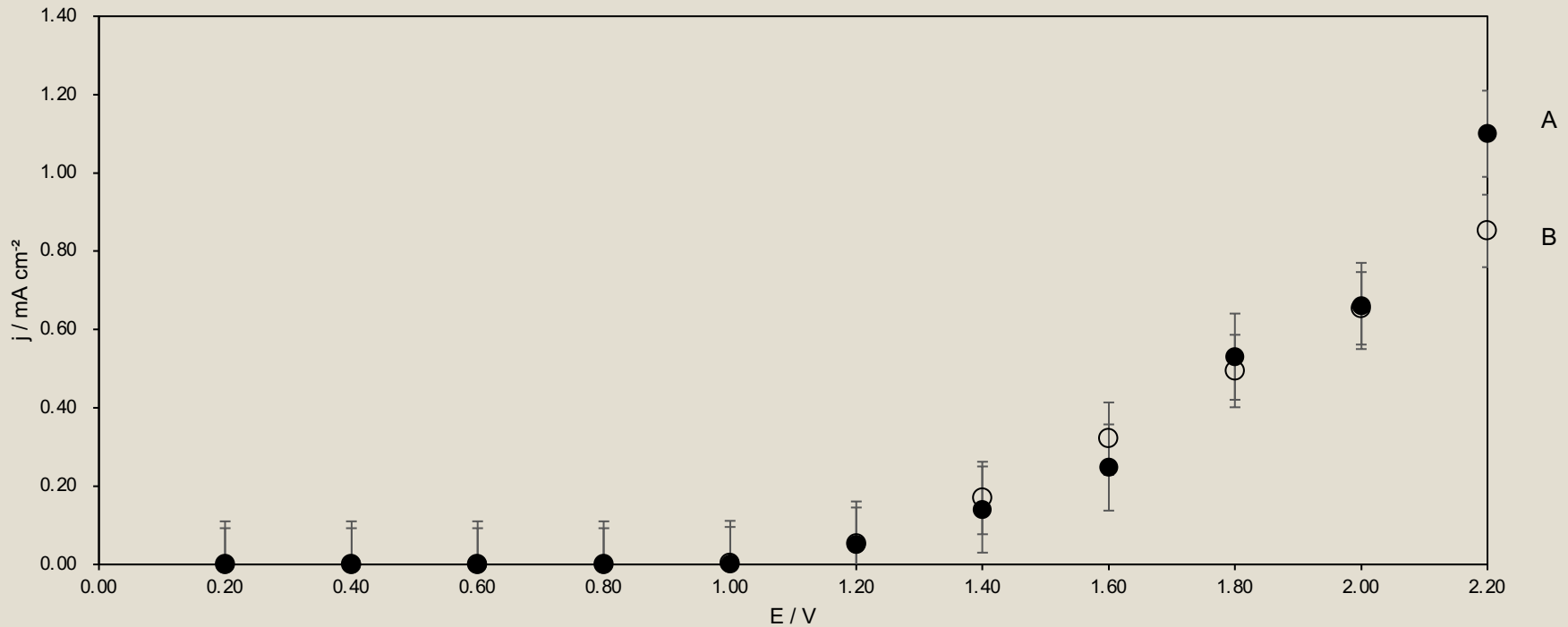
Área geométrica y área electro-activa

Electrodo	Medio	Área geométrica (cm²)	Area electro-activa (cm²)	
Ti	NaCl	7.37	1.67	1.61
			1.67	
			1.50	
	Na₂SO₄		1.33	1.50
			1.50	
			1.67	
IrO₂	NaCl	4.67	16.67	21.11
			25.00	
			21.67	
	Na₂SO₄		23.33	21.67
			23.33	
			20.00	

Imágenes SEM

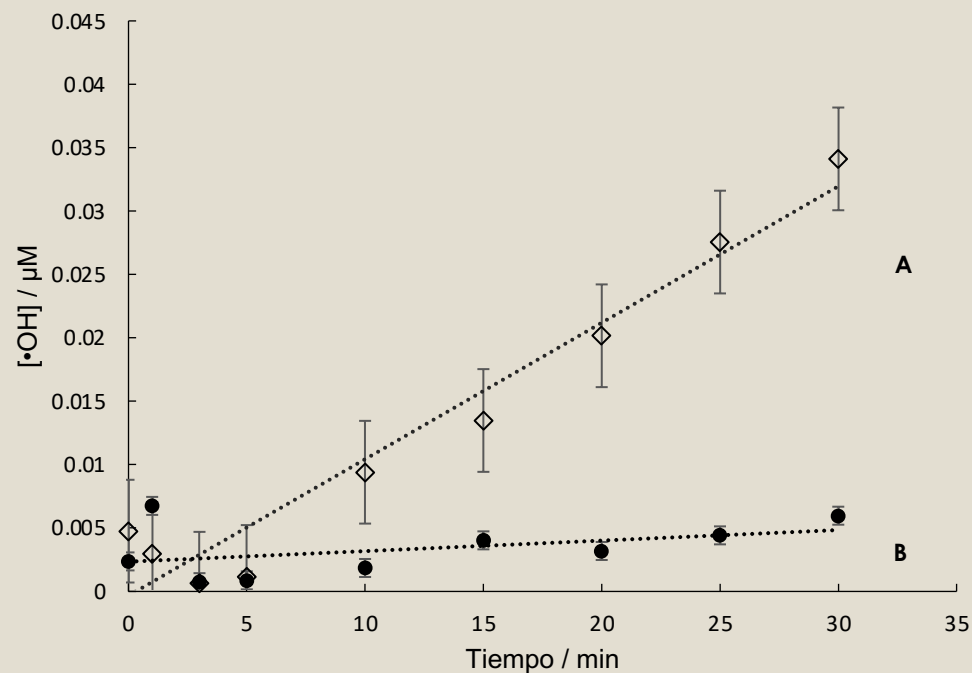
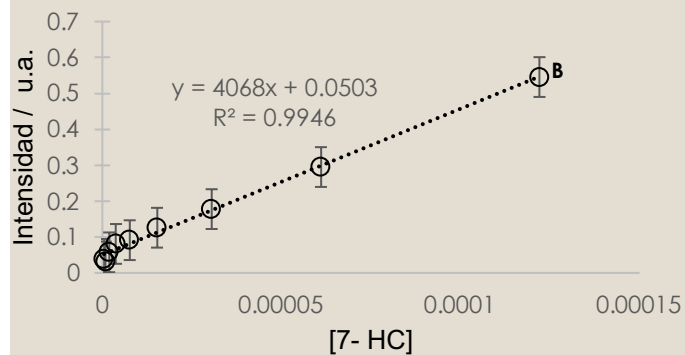
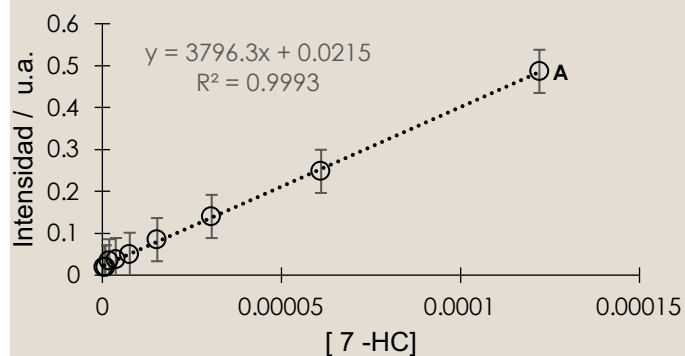


Antes EO (0), después EO en un medio 0,1 M de Na₂SO₄(1), después EO en un medio de 0,1 M de NaCl (2), usando tela de carbón (a), y electrodos de IrO₂-Ta₂O₅ | Ti (b).

Curvas j - E a corriente muestreada en presencia AMX

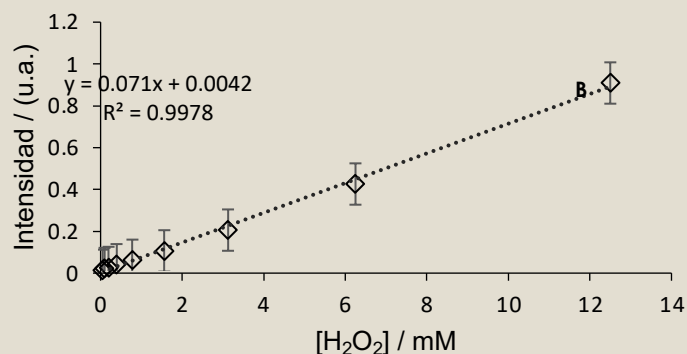
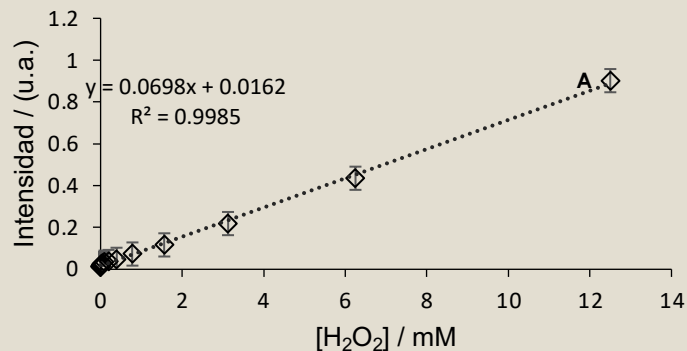
Curvas j - E a corriente muestreada utilizando 10 ppm de AMX en Na_2SO_4 0,1 M con el sistema electroquímico: $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ | Ti | | CC (A), $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ | Ti | | Ti (B).

Generación de radicales $\cdot\text{OH}$

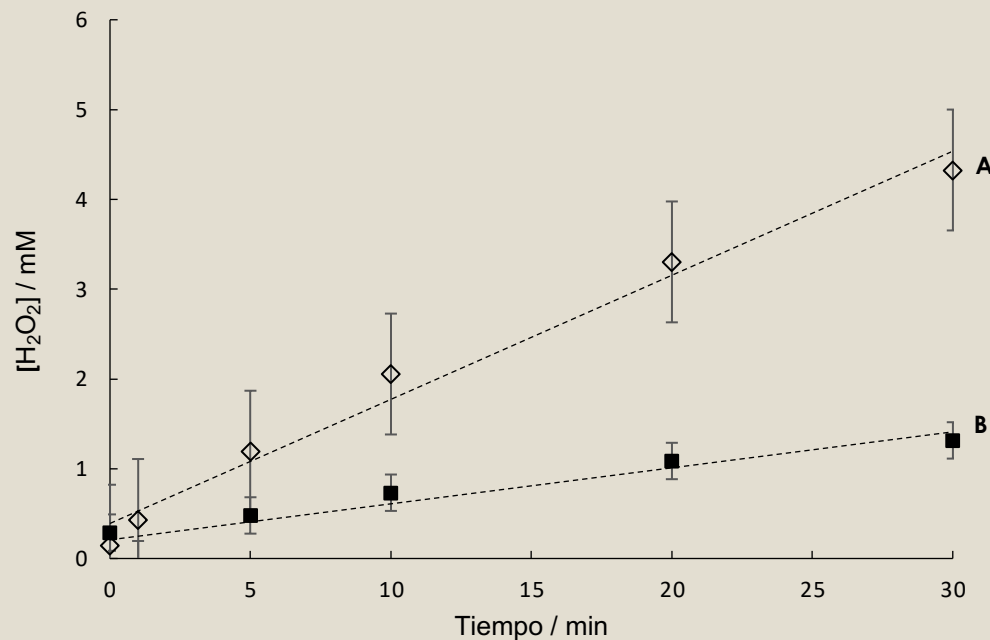


Producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en medio 0,1 M Na_2SO_4 (A) y 0,1 M NaCl (B), la electrolisis fue desarrollado aplicando 2,5 V con una agitación constante, usando un sistema de electrodos $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5 | \text{Ti} | \text{CC}$ adicionada con O_2

Curva de calibración en 0,1 M Na_2SO_4 (A) y 0,1 M NaCl (B) para la detección de radicales $\cdot\text{OH}$

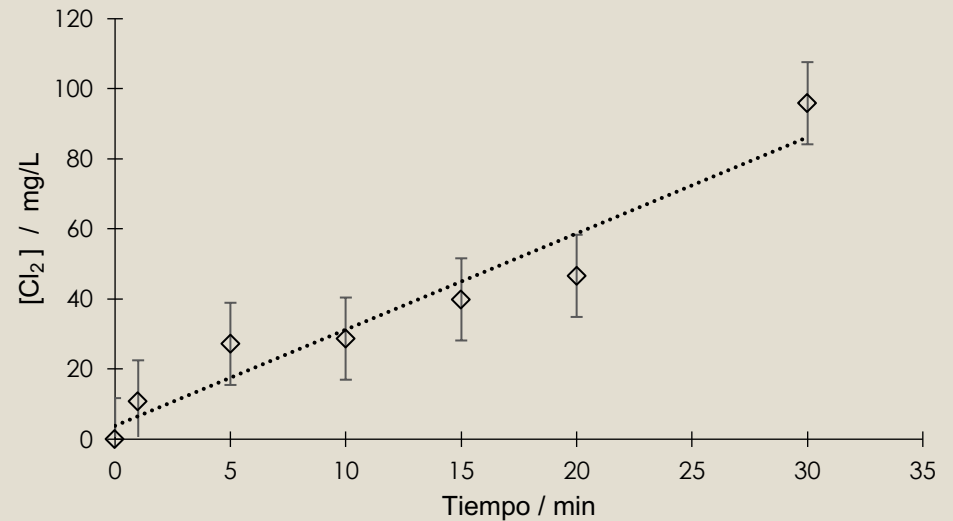


Curva de calibración en 0,1 M Na_2SO_4 (A) y 0,1 M NaCl (B) empleando una $\lambda = 406 \text{ nm}$ en para la detección de H_2O_2

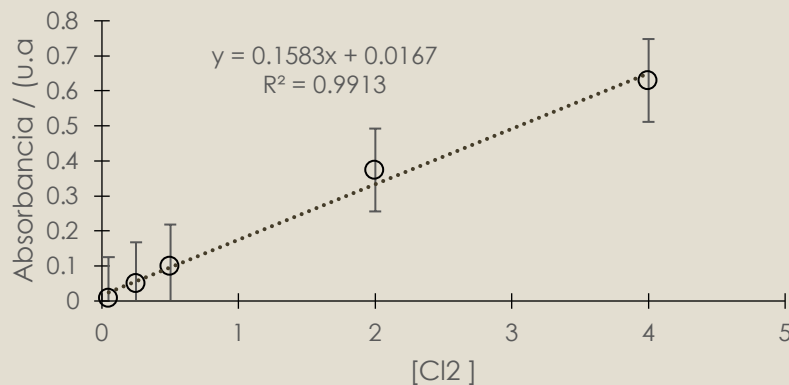


Producción de H_2O_2 en medio 0,1 M Na_2SO_4 (A) y 0,1 M NaCl (B). La electrolisis fue desarrollado aplicando 2,5 V con una agitación constante, usando un sistema de electrodos $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5 \mid \text{Ti} \mid \mid \text{CC}$ adicionada con O_2

Generación de Cloro



Producción de Cl_2 en medio 0,1 M NaCl, La electrolisis fue desarrollado aplicando 2,5 V con una agitación constante, usando un sistema de electrodos $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5 \mid \text{Ti} \mid \text{CC}$ adicionada con O_2



Curva de calibración en 0,1 M NaCl, para la detección de Cl_2

Curvas de calibración en UHPLC



AMOXICILINA

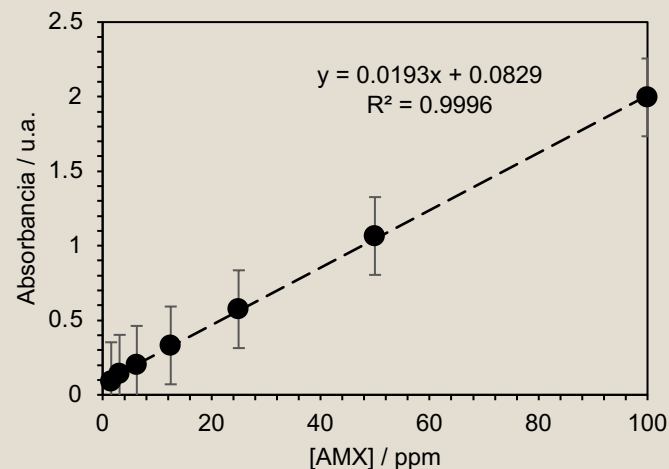
Fase móvil - CH₃N, 95:5 v/v.

λ- 230 nm

Velocidad- 0,2 mL/min

Inyección- 20 µL

Tiempo- 3 min



KETOROLACO

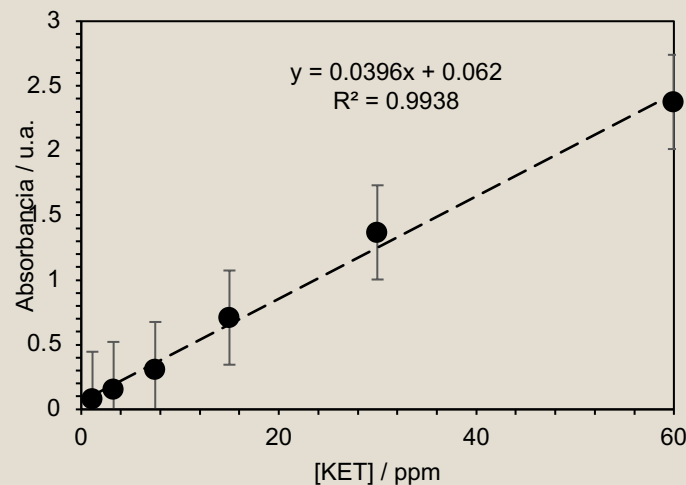
Fase móvil - 45% acetonitrilo
55% ácido fórmico.

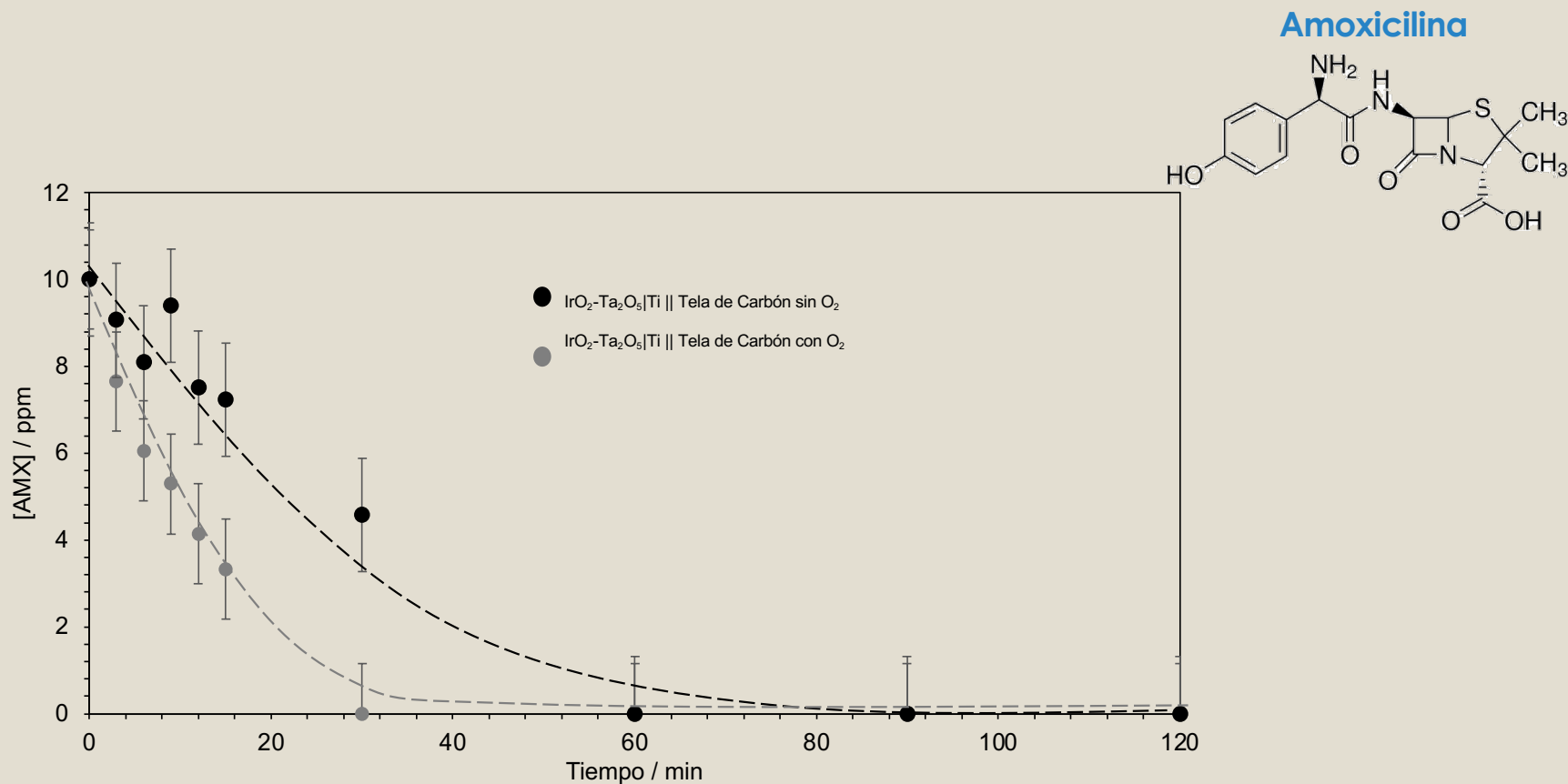
λ- 320 nm

Velocidad- 0.2 mL/min

Inyección- 20 µL

Tiempo- 1.5 min



Degradación de AMX en Na_2SO_4 0.1M

Eliminación de la AMX 10 ppm aplicando 2,5 V en 0,1 M Na_2SO_4 con agitación constante por 2 h empleando el sistema $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}||\text{Tela de Carbón sin y con O}_2$

¡Gracias!



04 38893

Bibliografía

- [1] Rohitashw Kumar, Mahrukh Qureshi, Dinesh Kumar Vishwakarma, Nadhir Al-Ansari, Alban Kuriqi, Ahmed Elbeltagi, Anuj Saraswat, A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, Volume 6, 2022, 100219, ISSN 2666-0164, <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>.
- [2] Itzel Y. López-Pacheco, Arisbe Silva-Núñez, Carmen Salinas-Salazar, Alejandra Arévalo-Gallegos, Laura A. Lizarazo-Holguin, Damiá Barceló, Hafiz M.N. Iqbal, Roberto Parra-Saldívar, Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects, *Science of The Total Environment*, Volume 690, 2019, Pages 1068-1088, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.052>.
- [3] Howard Ramírez-Malule, Diego H. Quiñones-Murillo, Diego Manotas-Duque, Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis, *Emerging Contaminants*, Volume 6, 2020, Pages 179-193, ISSN 2405-6650, <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>.