



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MASTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO PARA ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS EN AGUAS RESIDUALES

AUTOR: RONALD JOSÉ ARAUJO MONTERO

TUTOR: JAVIER JOSÉ NAVARRO LABOULAIS

Curso Académico: 2019-20

RESUMEN

La presencia de microcontaminantes, también conocidos como contaminantes de preocupación emergente, en aguas residuales y aguas naturales destinadas a la potabilización es un problema que preocupa de forma creciente a medida que se detectan cada vez más sustancias en este recurso natural.

Los fármacos son sustancias con una alta actividad metabólica pero presentes en una baja concentración, son compuestos de distinto origen y naturaleza y pueden provocar efectos negativos en la salud humana y el medio ambiente. Los tratamientos convencionales de tratamiento de aguas residuales no son efectivos para su eliminación por lo que es necesario buscar alternativas para su correcta depuración.

En el presente Trabajo de Fin de Máster se ha llevado a cabo el diseño de un reactor electroquímico para la depuración de los fármacos utilizando como fármaco de referencia el acetaminofén y HOCl (ácido hipocloroso) como agente oxidante. Con los balances de materia planteados y los parámetros de funcionamiento se ha desarrollado un modelo dinámico que permite representar el rendimiento de eliminación de acetaminofén mediante simulaciones en el programa MATLAB, y para comprobar la efectividad de este método se probó con diferentes fármacos presentes en el agua como el atenolol, gemfibrozil, indometacina, metoprolol, nadolol, naproxeno y propranolol.

Palabras clave: microcontaminantes, fármacos, depuración, ácido hipocloroso.

RESUM

La presència de microcontaminants, també coneguts com a contaminants de preocupació emergent, en aigües residuals i aigües naturals destinades a la potabilització és un problema que preocupa de manera creixent a mesura que es detecten cada vegada més substàncies en aquest recurs natural.

Els fàrmacs són substàncies amb una alta activitat metabòlica però presents en una baixa concentració, són compostos de diferent origen i naturalesa i poden provocar efectes negatius en la salut humana i el medi ambient. Els tractaments convencionals de tractament d'aigües residuals no són efectius per a la seua eliminació per la qual cosa és necessari buscar alternatives per a la seua correcta depuració.

En el present Treball de Fi de Màster s'ha dut a terme el disseny d'un reactor electroquímic per a la depuració dels fàrmacs utilitzant com a fàrmac de referència el acetaminofén i HOCl (àcid hipoclorós) com a agent oxidant. Amb els balanços de matèria plantejats i els paràmetres de funcionament s'ha desenvolupat un model dinàmic que permet representar el rendiment d'eliminació de acetaminofén mitjançant simulacions en el programa MATLAB, i per a comprovar l'efectivitat d'aquest mètode es va provar amb diferents fàrmacs presents en l'aigua com l'atenolol, gemfibrozil, indometacina, metoprolol, nadolol, naproxeno i propranolol.

Paraules clau: microcontaminants, fàrmacs, depuració, àcid hipoclorós.

ABSTRACT

The presence of micro-pollutants, also known as contaminants of emerging concern, in wastewater and natural waters destined for drinking water is a problem of increasing concern since more substances are detected in this natural resource.

Drugs are substances with a high metabolic activity but present in a low concentration, they are compounds of different origin and nature and can cause negative effects on human health and the environment. Conventional wastewater treatments are not effective for its elimination, so it is necessary to look for alternatives for its correct degradation.

In this master's Thesis, the design of an electrochemical reactor for drug purification has been carried out using acetaminophen as a reference pharmaceutical compound and HOCl (hypochlorous acid) as an oxidizing agent. With the proposed material balances and the operating parameters, a dynamic model has been developed that allows representing the acetaminophen removal performance through simulations in the MATLAB program, and to verify the effectiveness of this method, it was tested with different drugs present in water, such as atenolol, gemfibrozil, indomethacin, metoprolol, nadolol, naproxen, and propranolol.

Keywords: micropollutants, pharmaceutical compound, purification, hypochlorous acid.

ÍNDICE

MEMORIA

OBJETIVOS	21
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	23
1.1 MICROCONTAMINANTES PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES Y NATURALES.....	23
1.1 TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS.....	25
1.2.1 TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS	25
1.2.2 TRATAMIENTO BIOLÓGICOS	26
1.2.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANAZADA	27
1.3 TÉCNICAS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	27
CAPÍTULO 2. DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA UN PROCESO DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	31
2.1 REACTOR ELECTROQUÍMICO.....	31
2.2 QUÍMICA DEL Cl ₂ (HOCl)	32
2.3 DESCRIPCIÓN DEL MODELO DINÁMICO.....	34
CAPÍTULO 3. RESULTADOS	43
3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.2 SIMULACIÓN DEL MODELO DINÁMICO.....	44
3.3 CÁLCULO DEL TOC	48
3.4 EFECTO DEL pH.....	50
3.5 COMPARACIÓN DEL MODELO CON RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ACETAMINOFÉN	56
3.6 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO	58
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	61
CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA.....	63

PRESUPUESTO

7.1 DESCRIPCIÓN	71
7.2 CUADRO DE PRECIOS DE MANO DE OBRA.....	71
7.3 CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA	72
7.4 PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN	73
7.5 ANEXO	75

ÍNDICE ACRÓNIMOS

- ACE: Acetaminofén
- AOPs: Procesos de oxidación avanzada
- AR: Agua Residual
- ARH: Aguas Residuales Hospitalarias
- Cl: Cloro
- CEC: Contaminantes de preocupación emergente
- g: Gramo
- k: Constante(s) cinética(s)
- HCl: Ácido clorhídrico
- HOCl: Ácido hipocloroso
- M: Molaridad
- NDIR: Infrarrojo no dispersivo
- PM: Peso molecular
- s: segundo
- η : Eficiencia de corriente
- η_e : Rendimiento de eliminación de fármacos
- τ_H : Tiempo de retención hidráulico
- ϕ_E : Tasa de producción de cloro
- TFM: Trabajo Final de Máster
- TOC: Carbono Orgánico Total

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- **Figura 1.1** Estructura química del Acetaminofén
- **Figura 1.2** Estructura química del Atenolol, Metoprolol, Propranolol y Nadolol
- **Figura 1.3** Estructura química del Indometacina, Gemfibrozil y Naproxeno

CAPÍTULO 2

- **Figura 2.1** Esquema del reactor FM01-LC
- **Figura 2.2** Distribución relativa de las principales especies de cloro acuoso en función del pH a 25°C y para una concentración total de cloruros de $5 \cdot 10^{-2}$ M
- **Figura 2.3** Concentración de Cl vs tiempo siguiendo la ecuación 2.7 con $\tau_H = 327.3s$
- **Figura 2.4** Evolución del pH a la salida del reactor electroquímico
- **Figura 2.5** Concentración de HOCl vs tiempo siguiendo la ecuación 2.19 con $\tau_H = 327.3s$
- **Figura 2.6** Concentración de acetaminofén vs tiempo siguiendo el modelo de las ecuaciones 2.27 y 2.28 con $\tau_H = 327.3s$

CAPÍTULO 3

- **Figura 3.1** Diagrama del reactor electroquímico
- **Figura 3.2** Concentración de fármacos vs tiempo siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.3 y 3.4 con $\tau_H = 327.3s$
- **Figura 3.2** Rendimiento de eliminación de fármacos vs tiempo siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.3 y 3.4 con $\tau_H = 327.3s$
- **Figura 3.4** TOC vs tiempos con $\tau_H = 327.3s$
- **Figura 3.5** Rendimiento de eliminación de ACE en función del pH siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.8 y 3.9 $\tau_H = 327.3s$
- **Figura 3.6** Rendimiento de eliminación de Gemfibrozil, Indometacina y Naproxeno en función del pH siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.10 y 3.11 con $\tau_H = 327.3s$
- **Figura 3.7** Rendimiento de eliminación de Atenolol, Metoprolol, Nadolol y Propranolol en función del pH siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.10 y 3.11 con $\tau_H = 327.3s$
- **Figura 3.8** Comparación de los resultados experimentales con la simulación del modelo dinámico (izq. ϕ_E cte. con $\tau_H = 327.3s$ – der. ϕ_E cte. con $\tau_H = 327.3s$)
- **Figura 3.9** Comparación de los resultados experimentales con la simulación del modelo dinámico (izq. $\phi_E \neq$ cte. con $\tau_H = 327.3s$ – der. $\phi_E \neq$ cte. con $\tau_H = 327.3s$)
- **Figura 3.10** Tasa de producción de Cl_2 (izq. $[NaCl] = 0.1M$; I variable – der. I = 100mA; NaCl variable)
- **Figura 3.11** Recta de calibrado para la concentración de NaCl (Naranja 0.1M – Azul 0.04M)
- **Figura 3.12** Rendimiento de eliminación de fármacos en función del TOC vs ϕ_E

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1

- **Tabla 1.1** Rendimiento de eliminación de fármacos por tratamientos fisicoquímicos

CAPÍTULO 3

- **Tabla 3.1** Constantes cinéticas y concentración inicial de cada fármaco
- **Tabla 3.2** Valores de la concentración del HOCl y fármacos en el estado estacionario
- **Tabla 3.3** Rendimiento de eliminación de cada fármaco
- **Tabla 3.4** Valores del TOC de cada uno de los fármacos
- **Tabla 3.5** Constantes cinéticas de cada fármaco

MEMORIA

ÍNDICES MEMORIA

OBJETIVOS.....	21
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	23
1.1 MICROCONTAMINANTES PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES Y NATURALES.....	23
1.1 TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS.....	25
1.2.1 TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS.....	25
1.2.2 TRATAMIENTO BIOLÓGICOS.....	26
1.2.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANAZADA.....	27
1.3 TÉCNICAS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	27
CAPÍTULO 2. DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA UN PROCESO DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	31
2.1 REACTOR ELECTROQUÍMICO.....	31
2.2 QUÍMICA DEL Cl ₂ (HOCl).....	32
2.3 DESCRIPCIÓN DEL MODELO DINÁMICO.....	34
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....	43
3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.2 SIMULACIÓN DEL MODELO DINÁMICO.....	44
3.3 CÁLCULO DEL TOC.....	48
3.4 EFECTO DEL pH.....	50
3.5 COMPARACIÓN DEL MODELO CON RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ACETAMINOFÉN	56
3.6 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO	58
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	61
CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA.....	63

OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo Final de Máster (TFM) es el desarrollo de un modelo dinámico que permita simular la eliminación de distintos compuestos farmacéuticos presentes en un agua residual hospitalaria mediante oxidación electroquímica indirecta empleando un reactor del tipo celda de filtro prensa electroquímica y ácido hipocloroso (HOCl) como agente oxidante.

Para la consecución del objetivo principal se plantea los siguientes objetivos específicos:

- Establecer le mecanismo de reacción de la oxidación electroquímica de los fármacos planteando las reacciones más probables.
- Plantear y resolver los balances de materia correspondientes al mecanismo de reacción previamente establecido.
- Identificar los parámetros más relevantes del modelo dinámico.
- Definir un parámetro globalizado que permita medir la carga orgánica total de los fármacos presentes en un agua residual.
- A partir de resultados experimentales establecer las condiciones de operación del reactor (concentración de cloruros e intensidad de corriente) para alcanzar un determinado nivel de depuración de los fármacos.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 MICROCONTAMINANTES PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES Y NATURALES

En los últimos años el medio ambiente acuático se ha visto afectado por el incremento de los residuos provenientes de compuestos farmacéuticos que no afectan solamente a los procesos biológicos utilizados para el tratamiento de aguas residuales sino que sobrepasan los límites de la potabilización. La regulación de este tipo de contaminantes es escasa puesto que no se tiene un inventario de cada una de las especies químicas presentes en una muestra ambiental debido a limitaciones analíticas[1]. Los fármacos presentes en el agua también son conocidos como contaminantes de preocupación emergente los cuales presentan altas tasas de transformación/remoción por tanto es necesario conocer los efectos de esta nueva generación de contaminantes para proponer mecanismos de tratamientos del agua apropiados con el objetivo de garantizar una calidad del agua idónea y sin efectos adversos tanto para la salud humana como para los organismo acuáticos [2]. Cabe destacar que además de detectarse medicamentos en las aguas residuales, también se ha encontrado indicadores de contaminación en ríos, aguas superficiales y subterráneas en donde se descargan los efluentes sean tratados o no [3], es decir que según las propiedades físico-químicas del fármaco, sus metabolitos y productos de degradación, estas sustancias pueden alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o acumularse en el suelo pudiendo afectar al ecosistema y a los seres humanos a través de la cadena trófica.

Los productos químicos presentes en aguas residuales y aguas superficiales (lagunas, ríos, etc.) abarcan un amplio rango de productos químicos antropogénicos como consecuencia de diferentes actividades como por ejemplo restos de medicinas que el cuerpo no asimila totalmente, medicamentos tirados al inodoro o la basura, o sustancias químicas administradas a animales. La mayoría de estos productos químicos siguen presentes en el agua incluso después de los tratamientos que se realizan al agua para diferentes usos (consumo humano, aseo personal, entre otras actividades diarias) puesto que los sistemas de depuración son deficientes para eliminar este tipo de contaminantes [4].

El consumo de fármacos se ha incrementado exponencialmente en muchos países siendo los antibióticos los más usados, pero no deja de ser preocupante la gran cantidad de otros tipos de fármacos que se han detectado en aguas residuales y fuentes naturales, ya sea directamente o sus metabolitos, entre los que se encuentran analgésicos/antiinflamatorios, antiepilépticos, β -bloqueantes, reguladores de lípidos, anticonceptivos orales, esteroides, broncodilatadores, tranquilizantes, entre otros [5]. Una importante fracción de todos estos fármacos consumidos son excretados por la personas a través de orina y heces, por tanto se tiene un ingreso continuo y persistente a las aguas residuales.

Además, la presencia de este tipo de contaminantes en aguas residuales provenientes de hospitales es muy común dado a la gran cantidad de fármacos que se utilizan. A pesar de la

naturaleza específica de los efluentes provenientes de los hospitales la mayoría de ellos se consideran aguas residuales urbanas y se descargan directamente a los sistemas de alcantarillado público y en algunos casos no se realiza ningún tipo de tratamiento [4].

No existe un tratamiento específico capaz de eliminar, en un alto porcentaje, todos los tipos de compuestos farmacéuticos que se encuentran típicamente en las aguas residuales hospitalarias (ARH) debido a su diferente comportamiento durante los tratamientos. También se debe tener en cuenta que la eficiencia de eliminación puede variar de estaciones cálidas a frías [6]. Lo más apropiado para el tratamiento de ARH es realizar un tratamiento por separado con el fin de evitar la dilución debido a la mezcla con las aguas urbanas.

El tratamiento típico incluye un proceso biológico para eliminar la carga orgánica para posteriormente utilizar membranas de ultrafiltración o nanofiltración, este método puede optimizarse mediante la modificación de las membranas, es decir eligiendo los materiales adecuados y reduciendo los límites de corte de masa molecular, y además mediante la inoculación de microorganismos específicos [7].

Otro tratamiento que se puede utilizar es la ozonización ya que algunos compuestos farmacéuticos son extremadamente reactivos al ozono consiguiendo rendimientos de eliminación superior al 90% [7]. Sin embargo, la degradación dependerá de múltiples factores como la dosis de oxidante, concentración de los fármacos, parámetros de calidad de las AR y el modo de funcionamiento.

Finalmente, se tienen los procesos de adsorción por carbono activado, este tratamiento tiene una gran potencial para la eliminación de compuestos farmacéuticos no polares [10]. Un parámetro importante a controlar en esta técnica es regeneración del carbono activado ya que es fundamental para conseguir altas tasas de remoción que pueden llegar a superar el 90%

En el presente TFM se desarrollará el diseño de un electroquímico que permita obtener altos rendimientos de depuración de fármacos. Para ello se decidió utilizar el acetaminofén (ACE) como compuesto farmacéutico de referencia, cuya estructura química se observa en la Figura 1.1, ya que es uno de los analgésicos más consumidos en el mundo y recientes estudios demuestran que están presentes en el agua incluso después de haber sido tratada [8].

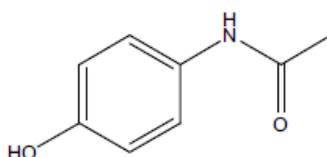


Figura 1.1 Estructura química del Acetaminofén [6]

Además, se estudiará la efectividad del tratamiento propuesto con otros fármacos dado que en un AR pueden estar presentes distintos productos farmacéuticos a la vez. Entre los fármacos elegidos se encuentran los β -bloqueantes, son medicamentos que reducen la presión arterial y ayudan a abrir las venas y arterias para mejorar el flujo sanguíneo [9]. De este grupo de medicamentos se han escogido cuatro cuya estructura se presenta en la Figura 2.1.

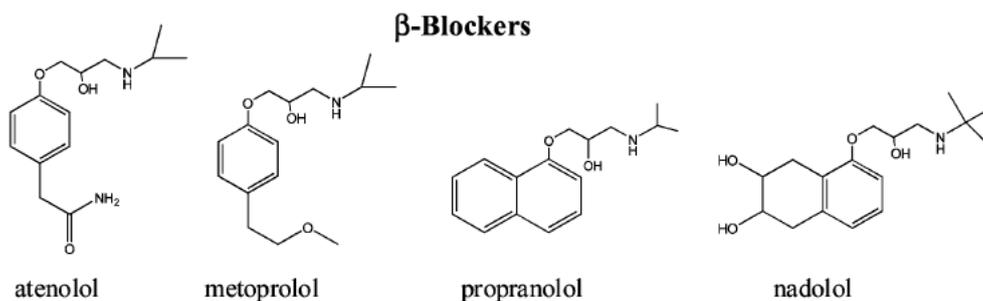


Figura 1.2 Estructura química del Atenolol, Metoprolol, Propranolol y Nadolol [9]

También se ha decidido incorporar al estudio la indometacina y el naproxeno que son fármacos analgésicos pero con diferente estructura respecto al acetaminofén con lo cual se podría establecer una comparación respecto al rendimiento de eliminación. De igual manera se ha introducido al estudio el gemfibrozil que es un compuesto reductor del colesterol que actualmente es una de las enfermedades más comunes en el mundo. Debido a su estructura química estos medicamentos se pueden clasificar como éteres aromáticos tal y como se observa en la Figura 1.3.

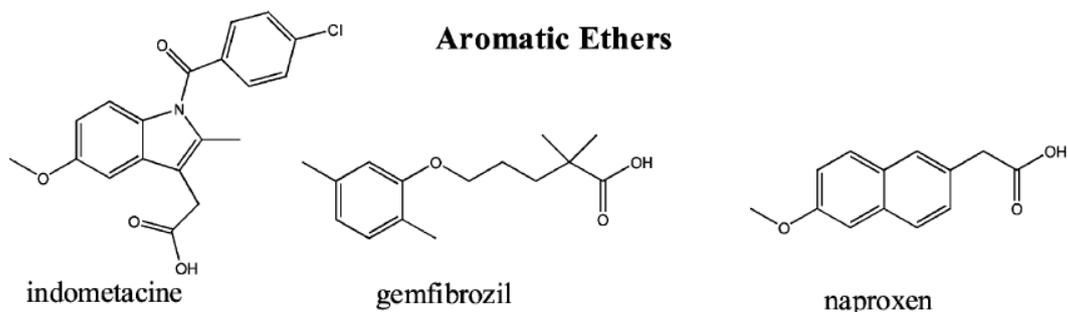


Figura 1.2 Estructura química del Indometacina, Gemfibrozil y Naproxeno [9]

1.1 TÉCNICAS DE ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS

Como se mencionó en el apartado 1.1, los métodos convencionales utilizados para el tratamiento de aguas residuales no resultan satisfactorios para la eliminación de fármacos puesto que se ha detectado que muchos de estos compuestos persisten sin ninguna alteración después de aplicar tratamientos terciarios, por este motivo es necesario identificar y evaluar las tecnologías más eficaces con el objetivo de proponer alternativas de un bajo costo económico, energético y ambiental.

Los métodos de tratamiento de agua para la eliminación de contaminantes emergentes se pueden clasificar en tres categorías; fisicoquímicos, biológicos y avanzados [12], a continuación se describe cada uno de estos tratamientos:

1.2.1 TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS

El tratamiento fisicoquímico más conocido es el proceso de coagulación-floculación pero generalmente este proceso no es capaz de eliminar los productos farmacéuticos tal y como demostró Westerhoff [11] en un estudio en el que utilizando un modelo de planta de tratamiento de agua enriquecida con 30 productos farmacéuticos cuyos resultados se resumen en la Tabla 1.1, este estudio reveló que los métodos más eficaces fueron el uso de carbón activo

y la oxidación por cloración y ozonización; mientras que el tratamiento químico como la coagulación, floculación o el ablandamiento con cal muestra una eliminación ineficaz.

Tabla 1.1 Rendimiento de eliminación de fármacos por tratamientos fisicoquímicos [11]

Proceso de tratamiento	Rendimiento de eliminación
Coagulación por alumbre o sulfato férrico	Se obtuvo un porcentaje de eliminación <20%, especialmente asociado con partículas. La presencia de carbono orgánico disuelto hidrófobo mejora la eliminación y proporciona fraccionamiento.
Ablandamiento con cal	Se eliminó <20% de la concentración de los compuestos a un pH 9-11.
Carbón activo en polvo	Se obtuvo un porcentaje de eliminación >90% (aunque algunos compuestos tuvieron porcentajes de eliminación más bajos 40-60%), los compuestos hidrofóbicos tuvieron mejor porcentaje de eliminación que los compuestos polares.
Biofilm	La eliminación depende de la biodegradabilidad de los compuestos, sin embargo el porcentaje de eliminación no se pudo definir.
Cloración	Capaz de eliminar >90% compuestos que contienen estructuras aromáticas con grupos funcionales hidróxido. La desventaja es que se obtienen subproductos no deseados debido a la alta reactividad del cloro.
Ozonización	Porcentaje de eliminación ligeramente más altos que la cloración. La adición de peróxido de hidrógeno durante la adición de ozono aumenta un poco más el porcentaje de eliminación.

1.2.2 TRATAMIENTO BIOLÓGICOS

Estudios realizados por Johnson y Sumpter [10] revelaron que el tratamiento de aguas residuales por fangos activos o filtros biológicos (biofiltros) pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos acuosos en biomasa que luego se separa de la fase acuosa mediante sedimentación (clarificadores). Sin embargo, no todos los compuestos farmacéuticos se descomponen por completo o se convierten en biomasa ya que particularmente se eliminan los compuestos polares que se descargan a través del efluente final.

Uno de los factores importantes a tener en cuenta en este tipo de tratamientos es el pH [13] puesto que cuando se tiene un pH neutro los productos farmacéuticos, como por ejemplo el clofibrato, ibuprofeno, diclofenaco, entre otros, aparecieron como iones y permanecieron en la fase acuosa y no se eliminaron ni se adsorbieron en el lodo activo. La etapa limitante para la eliminación fue la transferencia de sustancias de la fase acuosa al fango activo, siendo en condiciones ácidas donde más se favorece la transferencia por adsorción de sustancias de la fase acuosa al lodo, y no por biodegradación. También se debe tener en cuenta tanto el tiempo de retención hidráulico (TRH) como la edad del fango (θ), cuanto mayor sean estos dos parámetros operativos de diseño (TRH>27 días, θ >35 días) mayor será el porcentaje de eliminación [14], ya que esto implica que se tendrá más tiempo para tratar estos compuestos, además el tamaño de la planta de tratamiento de agua también influye.

Por último, la nitrificación también afecta al tratamiento biológico [12] debido a que un alto grado de nitrificación podrían aumentar la transformación biológica de los algunos fármacos y por tanto conducir a un alto porcentaje de eliminación. Sin embargo, es importante resaltar que existen diferentes factores que afectan al grado de nitrificación como por ejemplo el pH, la temperatura, el oxígeno, etc., puesto que de estos parámetros depende garantizar el crecimiento de las bacterias nitrificantes.

1.2.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANAZADA

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) son una alternativa interesante a los tratamiento anteriores puesto que son capaces de oxidar completamente los contaminantes orgánicos a CO_2 , H_2O e iones inorgánicos [15]. Estos procesos se basan en la generación in situ del radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) el cual es el segundo oxidante más fuerte después del flúor. Las principales características de este oxidantes es su ataque no selectivo a los contaminantes orgánicos, alta reactividad, no genera residuos adicionales y presenta un tiempo de vida corto.

Los AOPs basados en ozono son una de las técnicas que más se ha estudiado actualmente y consisten en la aplicación de sistemas O_3 , $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, y $\text{O}_3/\text{carbón activo}$ para la eliminación de los contaminantes de preocupación emergente. Los sistemas basados en $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ son los que más eficacia presentan ya que logran eficiencias cercanas al 98%, sin embargo es un sistema no selectivo por tanto reduce la eficacia de oxidación de la especie objetivo [16].

Además de los procesos basados en ozono, existen métodos para generar los radicales hidroxilo, uno de ellos es la fotólisis el cual consiste en generar el radical hidroxilo mediante la degradación fotoquímica de ciertos compuestos, la degradación de la molécula depende de su capacidad para absorber una radiación dada y alcanzar un estado excitado con lo cual se logra la ruptura y degradación de los enlaces. Las principales ventajas de este proceso son que algunos contaminantes también se degradan por fotólisis directa, no se necesita de reactivos químicos adicionales y se ve menos afectado por cambios drásticos del pH [17]. En cambio, la radiólisis implica la producción de radicales, electrones altamente reactivos y iones a través de la exposición del agua a radiación electromagnética de alta energía como puede ser los rayos X, radiación gamma de fuentes radiactivas de Cobalto y Cesio o aceleradores lineales de electrones. Los procesos de radiólisis basados en radiaciones electromagnéticas de alta energía son más económicos y efectivos para aplicaciones a gran escala en comparación con otros sistemas aplicados para la eliminación de CEC [17].

1.3 TÉCNICAS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

El uso de la oxidación electroquímica como alternativa al tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes de preocupación emergentes ha despertado un gran interés en la comunidad científica durante la última década debido a las múltiples ventajas que presenta esta tecnología entre las que destacan su fácil automatización, no requiere la adición de productos químicos peligrosos por tanto se eliminan los riesgos de manipulación, almacenamiento y transporte, los costes de mantenimiento son bajos debido a que no se necesitan membranas de filtración ni recuperación de adsorbentes, y la ventaja más destacable, ser respetuosa con el medio ambiente puesto que el reactivo principal es el electrón [18]. Esta técnica consisten en la aplicación de una corriente eléctrica o una diferencia de potencial entre dos electrodos (cátodo y ánodo) con lo cual se generan los radicales hidroxilo u otras especies oxidantes que dependen tanto del material del ánodo como el tipo de electrolito de soporte utilizado. La electrooxidación

puede ser directa o indirecta, cuando es directa el contaminante se degrada en el ánodo; mientras que en el segundo caso la eliminación sucede debido a la acción de especies formadas durante la oxidación del agua o electrolitos presentes en la formación [19].

Existen varios microcontaminantes inorgánicos y orgánicos que pueden sufrir reacciones con el cloro, sin embargo para ciertos compuestos la reactividad al cloro esperada es baja y solo se esperan pequeñas modificaciones en la estructura del compuesto original durante el tratamiento de aguas. Para la mayoría de los microcontaminantes, el HOCl es la principal especie de cloro reactivo durante los procesos de cloración. En el caso de los compuestos inorgánicos se obtiene una reacción rápida de amoníaco, haluros (Br^- y I^-), SO_3^{2-} , CN^- , NO_2^- , As(II) y Fe(III) cuyas constantes de velocidad son de segundo orden presentando valores comprendidos entre $10^3 - 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; mientras que las bajas tasas de reacción al cloro con Mn(II) se mostraron en sistemas homogéneos. En el caso de los compuestos orgánicos, como por ejemplo fenoles, pesticidas, fármacos, las constantes de velocidad de segundo orden para la cloración varían en 10 órdenes de magnitud, es decir $< 0.1 - 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [20-24].

El cloro es comúnmente usado en los procesos de tratamiento del agua debido a su capacidad de desinfección (eliminación de microorganismos) y oxidación, lo que permite controlar el sabor, olor, eliminación de microcontaminantes, etc. [24]. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias el cloro puede producir la formación de subproductos o productos de transformación potencialmente dañinos debido a su reactividad con los componentes del agua o los microcontaminantes [25-27].

Además, debido a su bajo costo es el oxidante químico más utilizado en el mundo para la desinfección del agua potable. Generalmente la desinfección del agua potable implica el uso de cloro en uno o dos puntos del proceso de tratamiento, es decir para el tratamiento (desinfección primaria al comienzo del tratamiento) y/o postratamiento (para mantener un desinfectante residual en el sistema de distribución).

A pesar de amplio uso y sus beneficios para mejorar la calidad microbiana del agua, la cloración presenta ciertas desventajas:

- 1) Debido a su química acuosa dependiente del pH, varias especies de cloro (HOCl , ClO , Cl_2 , etc.) pueden estar presentes en la solución [28]. Estas formas de cloro muestran diferencias significativas en su reactividad con microorganismos y microcontaminantes, por tanto la eficiencia de oxidación o desinfección dependerá del pH del agua.
- 2) El cloro interactúa con la materia orgánica natural disuelta, por tanto de esta reacción pueden resultar numerosos subproductos de desinfección como por ejemplo los trihalometanos (THM) y los ácidos haloacéticos (HAA) (Richardson, 2005), también se pueden llegar a producir otros compuestos altamente tóxicos como los compuestos de yodo y bromo, halonitrometanos, N-nitrosodimetilamina, los cuales presentan un riesgo potencial para la salud humana [24,26].
- 3) Puesto que los microcontaminantes orgánicos generalmente no están mineralizados, se pueden formar numerosos productos de transformación como resultado de la oxidación de compuestos orgánicos durante los procesos de cloración del agua [24,29]. Actualmente se tiene poca información sobre la estabilidad y los efectos biológicos de estos compuestos, pero algunos de estos productos son estables frente a una transformación adicional y podrían persistir durante horas o incluso días en presencia de cloro residual. También se reportó la existencia de algunos disruptores endocrinos

(nonilfenol, bisfenol A y hormonas), pesticidas (clorpirifos), productos farmacéuticos (acetaminofén) y algunos colorantes azoicos, productos de cloración potencialmente tóxicos o biológicamente activos [31-32].

- 4) En aguas que contiene bromuro, la cloración conduce a la formación de bromo, éste suele ser más reactivo que el cloro especialmente con compuestos fenólicos. Bajo estas condiciones la bromación puede ser bastante significativa dando lugar a la formación de productos bromados [23].

CAPÍTULO 2. DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO PARA UN PROCESO DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.1 REACTOR ELECTROQUÍMICO

El modelo de reactor utilizado como referencia en el presente TFM es el reactor FM01-LC [34], es una celda de filtro prensa electroquímica a escala de laboratorio, este reactor es de flujo controlado y contiene electrodos paralelos planos en un canal rectangular.

La amplia gama de electrodos posibles en las celdas incluyen metales tridimensionales y carbono, electrodos metálicos recubiertos y superficies nanoestructuradas que ofrecen un área superficial alta. Existen diferentes campos de aplicación entre los que se incluyen electrosíntesis orgánica e inorgánica, eliminación de iones metálicos, almacenamiento de energía, reciclaje de metales preciosos, destrucción anódica de compuestos orgánicos y tratamiento de agua potable.

El diseño de este reactor depende en gran medida de la aplicación prevista, pero los factores importantes en el rendimiento del reactor incluyen [33]:

- a. Distribución uniforme de la densidad de corriente
- b. Distribución uniforme del potencial del electrodo
- c. Altas tasas de transporte de masa
- d. Capacidad de manejar productos sólidos, líquidos o gaseosos
- e. Forma del producto y su facilidad de extracción
- f. Simplicidad de diseño, instalación y mantenimiento
- g. Disponibilidad de materiales de electrodos y membranas
- h. Capital y costos de funcionamiento
- i. Integración con otras necesidades del proceso

En la Figura 2.1 se recoge un esquema del reactor que está compuesto por los electrodos, espaciadores, membranas de intercambio iónico y juntas comprimidas entre dos placas terminales aisladas eléctricamente [34].

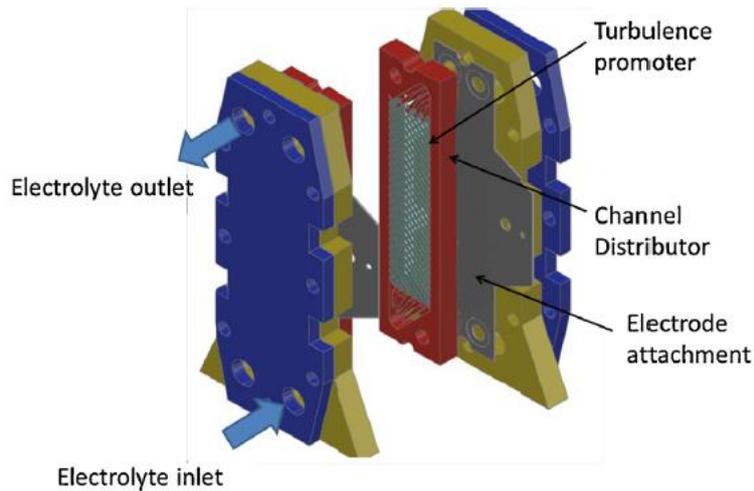
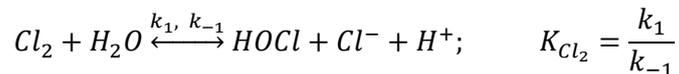


Figura 2.1 Esquema del reactor FM01-LC [34]

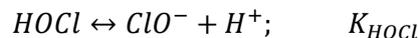
La oxidación de compuestos orgánicos en reactor tipo filtro-prensa se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos, oxidación directa e indirecta. La oxidación indirecta de compuestos puede lograrse mediante la generación in situ de oxidantes fuertes como por ejemplo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{4+} , Fe^{3+} y Ag^{2+} [35]. En cambio, la oxidación directa se ha aplicado ampliamente en el tratamiento de efluentes de las industrias textiles, química, de plástico y demás industrias que generan efluentes con altas concentraciones de compuestos orgánicos [36].

2.2 QUÍMICA DEL Cl_2 (HOCl)

Para el tratamiento del agua se usan comúnmente cloro gaseoso Cl_2 o hipoclorito. El Cl_2 se hidroliza en el agua de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde k_1 y k_{-1} se calcularon a una concentración de 0M y a 25°C cuyos valores son 22.3 s^{-1} y $4.3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente [35]. Para temperaturas entre 0 y 25°C, los valores de K_{Cl_2} varía de $1.3 \cdot 10^{-4}$ a $5.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}^2$ [37]. El ácido hipocloroso (HOCl) resultante de la reacción (1), es un ácido débil que se disocia en solución acuosa siguiendo la reacción:



Con valores de K_{HOCl} comprendidos entre $1.5 \cdot 10^{-8}$ ($\text{p}K_{\text{HOCl}, 0^\circ\text{C}} = 7,82$) y $2.9 \cdot 10^{-8}$ ($\text{p}K_{\text{HOCl}, 25^\circ\text{C}} = 7,54$) para un rango de temperaturas de 0 y 25°C [38]. Bajo condiciones típicas de tratamiento de aguas en el rango de pH 6-9, el ácido hipocloroso y el hipoclorito son las principales especies de cloro. Dependiendo de la temperatura y el pH, se observan diferentes distribuciones de especies de cloro acuoso. En la Figura 2.2 se muestra la distribución de Cl_2 , HOCl y ClO^- en función del pH a una temperatura de 25°C y para una concentración de cloruros de $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Para estas concentraciones de cloruros, la hidrólisis del Cl_2 es casi completa a un pH > 4, por tanto, generalmente puede despreciarse en condiciones típicas de tratamiento de agua potable.

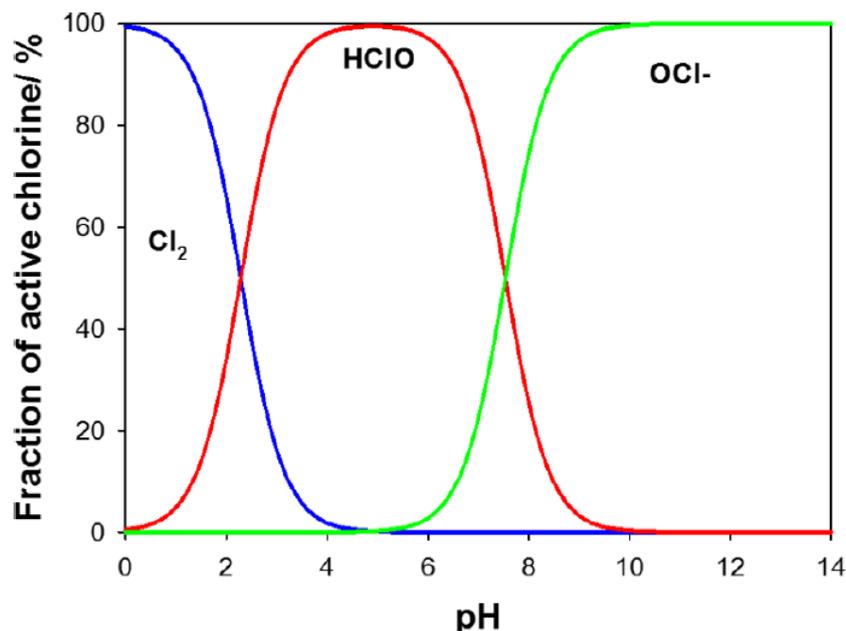
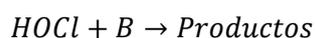


Figura 2.2 Distribución relativa de las principales especies de cloro acuoso en función del pH a 25°C y para una concentración total de cloruros de $5 \cdot 10^{-2}$ M [38]

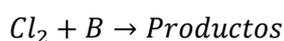
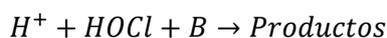
Además de estas especies principales de cloro, se pueden formar otros intermedios entre los que se incluyen el tricloruro (Cl_3^-), el hemióxido de cloro (Cl_2O) o H_2OCl que se produce principalmente a $\text{pH} < 4$ [40]. La proporción de estos compuestos está en función de la temperatura, el pH y la concentración de cloruros. Bajo condiciones típicas de tratamiento de agua sus concentraciones son muy bajas.

La reactividad del cloro depende de la especiación del cloro en función del pH. Entre las diferentes especies del cloro acuoso, el ácido hipocloroso es la principal forma reactiva durante el tratamiento del agua. Las otras especies están presentes en concentraciones muy bajas o muestran una reactividad insuficiente para ser significativas [39,41]. Para la mayoría de las reacciones de cloración, la reacción elemental se puede formular como:



Donde B es un compuesto orgánico o inorgánico.

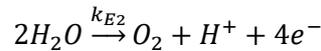
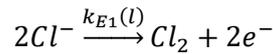
Además, existen otras reacciones elementales en condiciones ácidas. Estas reacciones pueden ser catalizadas por el ácido hipocloroso o reacciones de Cl_2 con B:



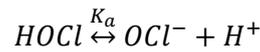
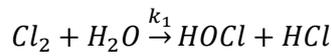
2.3 DESCRIPCIÓN DEL MODELO DINÁMICO

Como se ha comentado en el apartado 1.1, el acetaminofén es el fármaco utilizado como referencia a partir del cual se plantearán los balances de materia de HOCl, OH y Cl₂ que posteriormente se extenderá a una mezcla con los demás fármacos. El proceso consta de un depósito con ACE en solución salina y es bombeada a través de una celda electroquímica de volumen V_R a una velocidad de flujo q. Dado que no existe separación de membrana entre los dos electrodos, tanto las reacciones electroquímicas catódicas como las anódicas deben considerarse y son las siguientes:

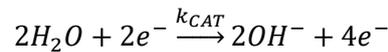
Ánodo:



Solución:



Cátodo:



Una vez tengan lugar las reacciones anódicas y la hidrólisis del Cl₂, se espera que el pH descienda con el curso de la reacción. Sin embargo, experimentalmente se observa un incremento del pH con el tiempo, por tanto se debe tener en cuenta en el modelo el efecto del pH sobre la velocidad de reacción.

Puesto que se tiene una configuración de dos electrodos, las corrientes anódica (I_{AN}) y catódica (I_{CAT}) deben ser iguales (I_{AN} = - I_{CAT}). Existen dos corrientes anódicas, una para la oxidación de cloruros (I_{A1}) y otra para la oxidación del agua (I_{A2}). La eficiencia de corriente (η) para la producción de Cl₂ se define como:

$$\eta = \frac{I_{A1}}{I_{AN}} = \frac{I_{A1}}{I_{A1} + I_{A2}} \quad (2.1)$$

Considerando que las velocidades de reacción de formación del Cl_2 y OH^- se definen como:

$$R_{\text{Cl}_2} = k_{E1} \cdot C_{\text{Cl}^-} = \frac{\eta \cdot I_{AN}}{nF \cdot A} \quad (2.2)$$

$$R_{\text{OH}} = k_{CAT} = \frac{|I_{AN}|}{nF \cdot A} \quad (2.3)$$

Se tiene que la velocidad de formación para el cloro y los iones hidroxilo son proporcionales:

$$R_{\text{Cl}_2} = \eta \cdot R_{\text{OH}} \quad (2.4)$$

Con $0 < \eta < 1$.

El balance másico para el Cl_2 y OH^- se pueden definir como:

$$\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = \frac{-q}{V_R} \cdot C_{\text{Cl}_2} + R_{\text{Cl}_2} - k_1 \cdot C_{\text{Cl}_2} \quad (2.5)$$

$$\frac{dC_{\text{OH}}}{dt} = \frac{q}{V_R} (C_{\text{OH}}^0 - C_{\text{OH}}) + R_{\text{OH}} - k_1 \cdot C_{\text{Cl}_2} \quad (2.6)$$

El tercer término de la ecuación 2.6 se refiere a que parte de los OH está reaccionando con los protones del HCl y es por este motivo que aparece este tercer término, es decir que se está considerando que parte de los OH desaparecen para reaccionar con el HCl.

La ecuación 2.5 se puede resolver considerando que la velocidad de reacción 2.2 es constante por un exceso de Cl^- en el medio.:

$$\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = \phi_E - (k_1 + \tau_H^{-1}) \cdot C_{\text{Cl}_2} \quad (2.7)$$

Donde ϕ_E es la tasa de producción de cloro que es constante e igual a:

$$\phi_E = k_E \cdot [\text{Cl}]_0 \quad (2.8)$$

$[\text{Cl}]_0$ = Concentración de cloro que es constante

τ_H = Tiempo de retención hidráulico

El tiempo de retención hidráulico se define como:

$$\tau_H = \frac{V_R}{q} \quad (2.9)$$

Representando la ecuación 2.7, se observa que el cloro sigue una curva de saturación alcanzando el estado estacionario en un tiempo relativamente rápido, aproximadamente a los 5 minutos.

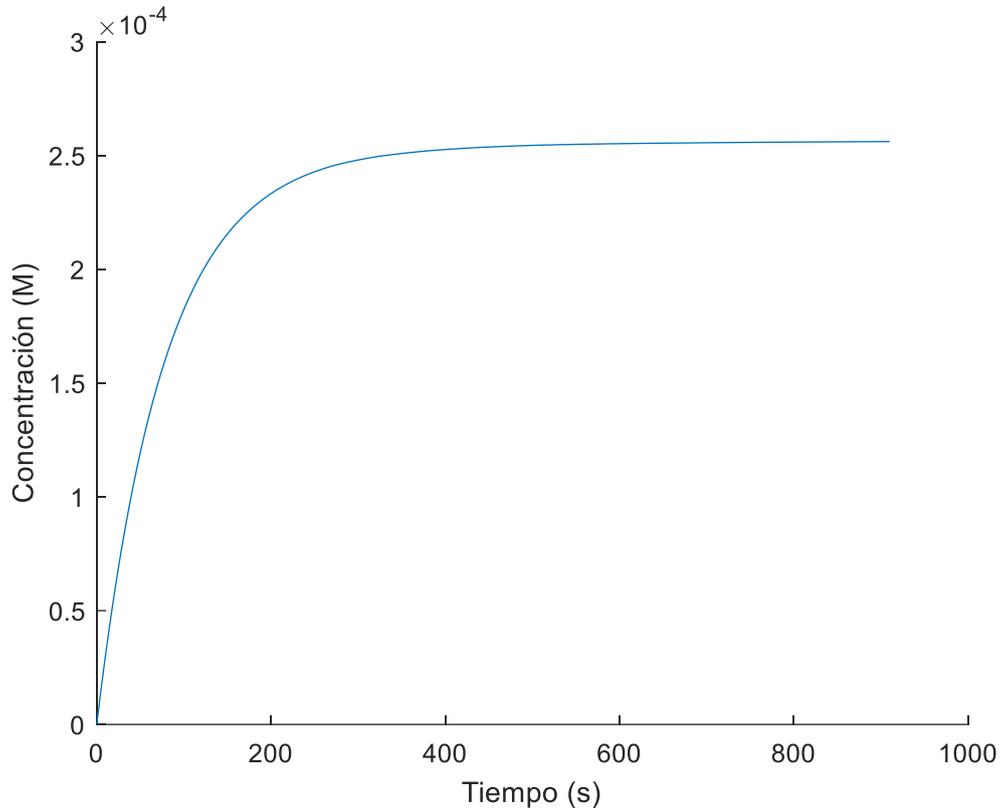


Figura 2.3 Concentración de Cl vs tiempo siguiendo la ecuación 2.7 con $\tau_H = 327.3s$

Resolviendo la ecuación diferencial 2.7 para una concentración inicial de cloro igual a cero, se tiene:

$$C_{Cl_2}(t) = \frac{k_E \cdot [Cl]_0}{k_1 + \tau_H^{-1}} \cdot (1 - e^{-(k_1 + \tau_H^{-1}) \cdot t}) \quad (2.10)$$

Puesto que la constante de velocidad de reacción k_1 es muy elevada (entre 5 y 21 s⁻¹ [42]) y el elevado valor de τ_H al pH de trabajo, la tasa de producción de cloro se define como:

$$C_{Cl_2}(t) = \frac{\Phi_E}{k_1} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2.11)$$

La concentración de cloro sigue una curva de saturación por lo que la máxima concentración de cloro disponible en el reactor será:

$$C_{Cl_2} = \frac{k_E}{k_1} [Cl]_0 \quad (2.12)$$

Además, dado el elevado valor de k_1 , la concentración de cloro en el estado estacionario se alcanza en pocos segundos y por tanto es válida la relación $k_1 \cdot C_{Cl_2}(t) = \Phi_E$ en la escala de tiempo de operación del reactor. Usando las ecuaciones 2.2, 2.4 y 2.11, la ecuación 2.6 se define como:

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = \frac{q}{V_R} (C_{OH}^0 - C_{OH}) + \frac{\Phi_E}{\eta} - \Phi_E \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2.13)$$

Donde C_{OH}^0 es la concentración de hidroxilo presente en el agua residual entrante al reactor.

Definiendo la variable adimensional:

$$w(t) = \frac{C_{OH}}{C_{OH}^0} \quad (2.14)$$

La ecuación 2.12 se define como:

$$\frac{dw}{dt} = \tau_H^{-1}(1 - w) + \frac{\Phi_E}{C_{OH}^0} \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) - \frac{\Phi_E}{C_{OH}^0} e^{-k_1 \cdot t}; \quad w(0) = 1 \quad (2.15)$$

Resolviendo la ecuación 2.14 se tiene:

$$w(t) = 1 - \frac{\tau_H \Phi_E}{\eta(k_1 \tau_H - 1) C_{OH}^0} \left((k_1 \tau_H (1 - \eta) - 1) e^{-\tau_H^{-1} \cdot t} + \eta e^{-k_1 \cdot t} + (\eta - 1)(k_1 \tau_H - 1) \right) \quad (2.16)$$

Para tiempos suficientemente largos, la función alcanza el estado estacionario w_{SS} :

$$w_{SS} = \lim_{t \rightarrow \infty} w(t) = 1 - \frac{(\eta - 1) \tau_H \Phi_E}{\eta C_{OH}^0} \quad (2.17)$$

Por tanto, el pH en estado estacionario del sistema se puede evaluar con:

$$pH_{SS} = pK_w + \log(C_{OH}^0 w_{SS}) = pK_w + \log(C_{OH}^0 + (\eta^{-1} - 1) \tau_H \Phi_E) \quad (2.18)$$

En muchos casos una reacción puede ser catalizada tanto por ácidos como por bases, e incluso puede ocurrir de forma espontánea, esto implicaría la coexistencia de diferentes mecanismos cuya importancia depende de las concentraciones de los diferentes compuestos en el medio.

En el caso de catálisis general el pH va a depender de la constante de acidez K_A o de basicidad K_B de las especies catalíticas; en cambio en el caso de catálisis específica, la dependencia del pH sólo es función de las concentraciones de H^+ y OH^- .

El agua por su carácter anfótero puede actuar como ácido o base indistintamente en los sistemas de catálisis ácido-base, por tanto la velocidad será función del pH de la disolución que en este caso es el agua residual.

Usando la ecuación 2.13 es posible representar la evolución del pH a la salida del reactor electroquímico, con lo cual se puede predecir tanto el comportamiento de cada fármaco como el del pH, por lo que si el pH cambia con el tiempo, el rendimiento de eliminación de cada fármaco también lo hará.

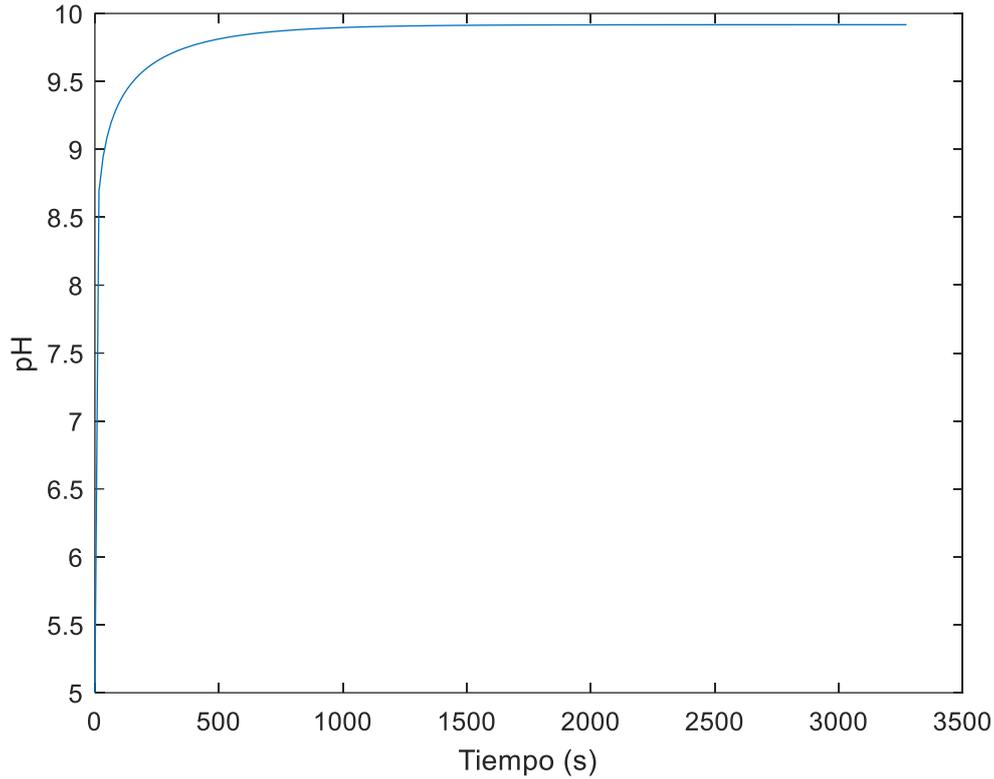


Figura 2.4 Evolución del pH a la salida del reactor electroquímico

Considerando $\tau_H = 327.3s$ (q/V_R), $k_1 = 20.7s^{-1}$, $\phi_E = 2.5 \cdot 10^{-5} M \cdot s^{-1}$ y $\eta = 0.99$, el pH evoluciona como se muestra en la Figura 3.5. Existe una fuerte variación del pH en los primeros 30 segundos de la reacción que cambia de 5 a 8.94, en 120s el pH es 9.45 y luego aumenta moderadamente alcanzado el pH = 9.92 en 1500s. Este resultado implica que el 95% del pH en estado estacionario se alcanza en 2 minutos después que comienza el experimento.

Por otra parte, considerando las reacciones químicas en la solución, es posible determinar el balance másico para el HOCl y ACE:

$$\frac{dC_{HOCl}}{dt} = -\tau_H^{-1} \cdot C_{HOCl} + k_1 \cdot C_{Cl_2} - k_2 \cdot C_{HOCl} \cdot C_A \quad (2.19)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \tau_H^{-1} \cdot (C_{A0} - C_A) - k_2 \cdot C_{HOCl} \cdot C_A \quad (2.20)$$

Donde C_{A0} es la concentración de ACE a la entrada del reactor electroquímico. Por simplicidad, se considerará que el pH no tiene efecto sobre las velocidades de reacción. El estado estacionario del HOCl y ACE están relacionadas a través de:

$$C_{HOCl}^{SS} - C_A^{SS} = \tau_H \cdot k_E \cdot [Cl]_0 - C_{A0} \quad (2.21)$$

En ausencia de ACE, el estado estacionario, y por tanto, la concentración máxima disponible de HOCl vendrá dado por:

$$C_{HOCl_{m\acute{a}x}}^{SS} = \tau_H \cdot k_E \cdot [Cl]_0 = C_{mx} \quad (2.22)$$

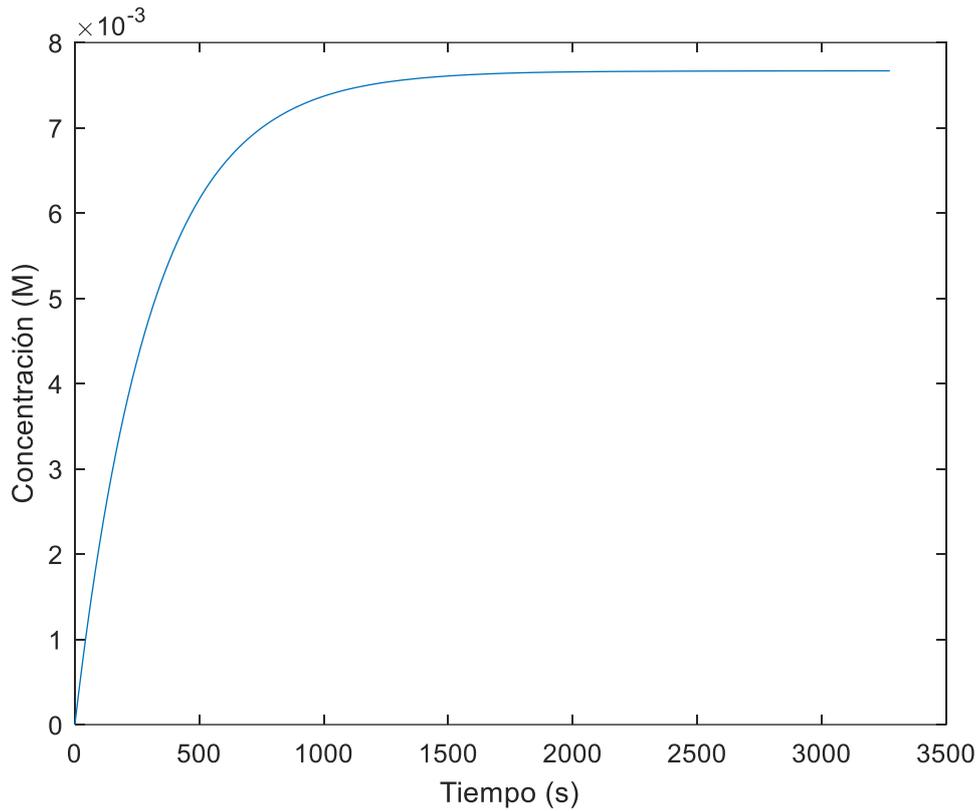


Figura 2.5 Concentración de HOCl vs tiempo siguiendo la ecuación 2.19 con $\tau_H = 327.3s$

En la Figura 2.5 se observa que el ácido hipocloroso sigue una curva de saturación alcanzando el estado estacionario aproximadamente a los 2000 segundos (30 minutos), que en comparación con el Cl es mucho más lenta. El comportamiento de esta curva es lo esperado teóricamente ya que el HOCl es el compuesto que oxidara al acetaminofén y por tanto debe estar en exceso, además de que es la especie más reactiva del cloro. Cabe resaltar que debido a la presencia del ácido hipocloroso, el pH de la disolución sea ácido, sin embargo tal y como se observa en la Figura 2.4 el pH aumenta con el tiempo, lo cual podría deberse a la presencia de hidroxilos en el medio.

El modelo también se puede definir de forma adimensional, por lo que definiendo las variables adimensionales x para C_{HOCl} como la relación entre el ácido hipocloroso y la concentración máxima de cloro, e y para la concentración de ACE como la relación de la concentración de ACE con la inicial se tiene:

$$x(t) = \frac{C_{HOCl}}{C_{mx}} \quad (2.23)$$

$$y(t) = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (2.24)$$

Combinando las ecuaciones 2.19 y 2.20 con las ecuaciones 2.23 y 2.24 se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = \tau_H^{-1} \cdot (1 - x) - k_2 \cdot C_{A0} \cdot x \cdot y \quad (2.25)$$

$$\frac{dy}{dt} = \tau_H^{-1} \cdot (1 - y) - k_2 \cdot \tau_H \cdot \phi_E \cdot x \cdot y \quad (2.26)$$

La simulación del modelo dinámico se llevará a cabo en el programa Matlab utilizando las ecuaciones 2.19 y 2.20. Además, teniendo en cuenta que el modelo se describe por los parámetros k_2 y $\phi_E = k_E \cdot [Cl]_0$ y la ecuación del cloro (ecuación 2.11), el sistema de ecuaciones diferenciales queda representado de la siguiente forma:

$$\frac{dC_{HOCl}}{dt} = -\tau_H^{-1} \cdot C_{HOCl} + \frac{\phi_E}{k_1} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) - k_2 \cdot C_{HOCl} \cdot C_A \quad (2.27)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \tau_H^{-1} \cdot (C_{A0} - C_A) - k_2 \cdot C_{HOCl} \cdot C_A \quad (2.28)$$

De la solución de este sistema de ecuaciones diferenciales se obtiene la evolución de la concentración de ACE a la salida del reactor electroquímico. El tiempo de retención hidráulica de la celda electroquímica se ha estimado como:

$$V_R = 60mL ; q = 11 \frac{mL}{min} ; \tau_H = \frac{V_R}{q} = 327.3s$$

La constante k_2 ha sido determinada por Pinkston y Sedlak [9] teniendo un valor de $3.1 M^{-1} s^{-1}$. Los mismos autores determinaron que la tasa de producción de cloro ϕ_E es de $2.5 \cdot 10^{-5} M \cdot s^{-1}$. La concentración inicial de ACE es de 10ppm y teniendo en cuenta que su PM es 151.63 g/mol se tiene una concentración en base molar de $6.615 \cdot 10^{-5} M$.

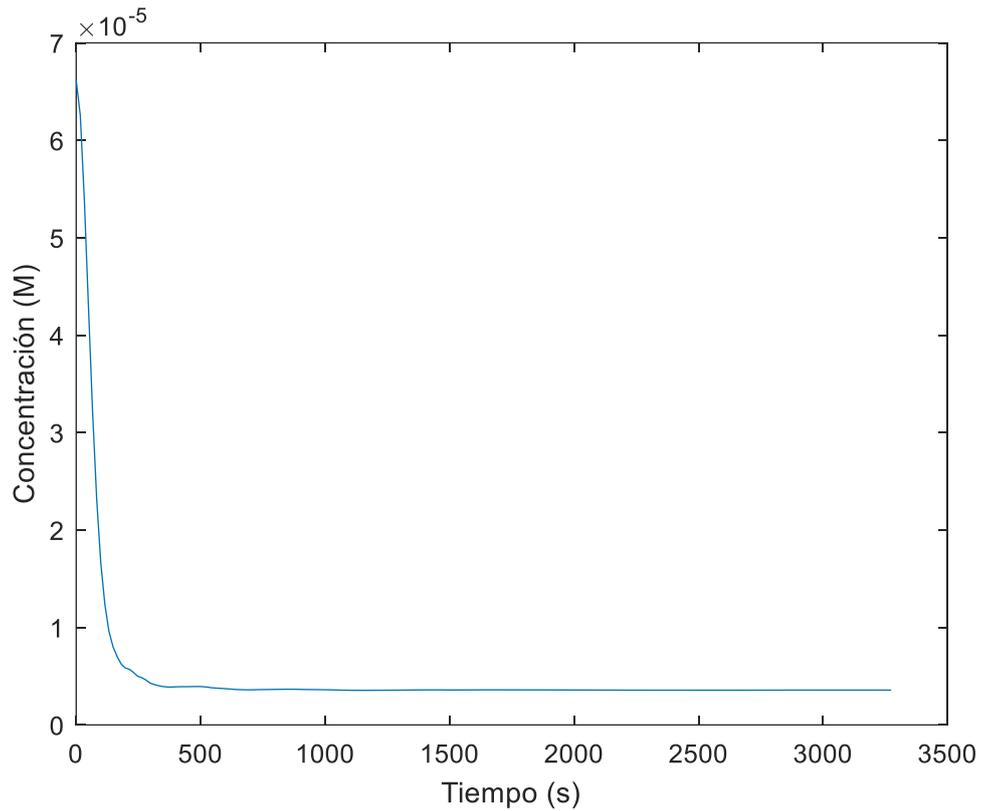


Figura 2.6 Concentración de acetaminofén vs tiempo siguiendo el modelo de las ecuaciones 2.27 y 2.28 con $\tau_H = 327.3s$

Se puede observar en la Figura 3.1 que la concentración inicial de ACE disminuye conforme avanza la reacción lo cual quiere decir que la utilización de HOCl cumple con el objetivo de oxidar el fármaco. El acetaminofén contiene un grupo funcional fenólico y una amida. Las amidas no reaccionan rápidamente con el cloro libre, por lo que lo más probable es el sitio de reacción principal de la reacción sea el fenol. Las velocidades de reacción para el ACE siguieron el comportamiento esperado para un fenol sustituido sometido a la adición de cloro al anillo aromático.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como bien se recoge en el título del presente TFM, se tenía pensado realizar una optimización del proceso, pero debido a la pandemia provocada por la COVID-19 no ha sido posible llevar a cabo ningún experimento en el Laboratorio por lo que el trabajo se ha tenido que reorientar a un proyecto teórico, por tanto el procedimiento y los resultados experimentales han sido proporcionado por R. Flores Torreros, E. Serna Galvis, R. Torres Palma y J. Nieto Juárez dentro de una colaboración internacional entre la Universidad de Antioquia (Medellín - Colombia), Universidad Nacional de Ingeniería (Lima - Perú) y Universidad Politécnica de Valencia (España).

El trabajo realizado por estos investigadores presenta el tratamiento electroquímico para el acetaminofén mediante el uso de un reactor de filtro-prensa equipado con un ánodo DSA en presencia de ion cloruro y operado en modo continuo. Las especies de cloro activo electrogenerado fueron la principal ruta de degradación de los contaminantes. En condiciones operativas adecuadas (100mA y $11\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, establecidas mediante un diseño experimental), el sistema de reacción pudo degradar concentraciones elevadas de contaminantes (por ejemplo, 40 ppm). Los compuestos farmacéuticos considerados fueron eliminados al 100% en agua de mar simulada, lo que indica que la alta presencia de iones cloruro en dicha matriz favoreció la aplicación de este proceso.

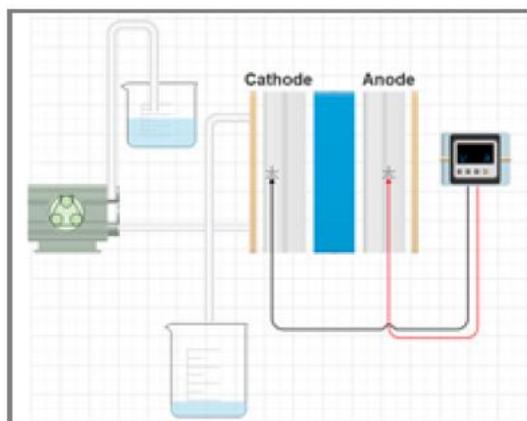


Figura 3.1 Diagrama del reactor electroquímico [43]

En la Figura 3.1 se recoge la configuración experimental del reactor proporcionada por los investigadores de la Universidad de Antioquia, los tratamientos fueron llevados a cabo en reactor filtro-prensa, operando en modo continuo y equipado con una placa rectangular de 40cm^2 de $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2(\text{Sb}_2\text{O}_5)$ que hará de ánodo; y un electrodo de 40cm^2 que actuará como cátodo, con una separación entre los electrodos de 2cm .

El análisis cuantitativo de los fármacos se midieron mediante columnas de UHPLC (Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia), Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000, y se utilizó

un detector de red de diodos. La fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo y un tampón de ácido fórmico (10mM, pH 3). La producción de especies de cloro activo se determinó mediante el método yodométrico.

3.2 SIMULACIÓN DEL MODELO DINÁMICO

Una vez se tiene definido el modelo dinámico para el ACE, se procede a comprobar si dicho modelo se puede aplicar a una mezcla de fármacos, para ello se han escogido siete medicamentos de los cuales cuatro pertenecen al grupo de β -bloqueantes que son el atenolol, metoprolol, propranolol y nadolol. Y tres compuestos farmacéuticos que por su estructura química se los clasifica como éteres aromáticos y son la indometacina, gemfibrozil y naproxeno. Para realizar la simulación se supondrá una concentración inicial de cada fármaco de 10 ppm, y se considerará la misma tasa de producción de cloro, es decir $\phi_E = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. En la Tabla 3.1 se recogen los valores de las constantes cinéticas de cada medicamento; así como la concentración inicial de cada uno de ellos teniendo en cuenta el peso molecular.

Tabla 3.1 Constantes cinéticas y concentración inicial de cada fármaco

Fármaco	$k \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ [9]	PM (g/mol)	$C_0 \text{ (M)}$
Acetaminofén	$3.1 \cdot 10^0$	151.163	$6.615 \cdot 10^{-5}$
Atenolol	$1.7 \cdot 10^{-2}$	266.336	$3.755 \cdot 10^{-5}$
Gemfibrozil	$7.3 \cdot 10^{-1}$	250.330	$3.995 \cdot 10^{-5}$
Indometacina	$6.7 \cdot 10^1$	357.800	$2.795 \cdot 10^{-5}$
Metoprolol	$1.7 \cdot 10^{-2}$	267.360	$3.740 \cdot 10^{-5}$
Nadolol	$1.8 \cdot 10^{-1}$	309.401	$3.232 \cdot 10^{-5}$
Naproxeno	$2.4 \cdot 10^0$	230.260	$4.343 \cdot 10^{-5}$
Propranolol	$7.5 \cdot 10^0$	259.340	$3.856 \cdot 10^{-5}$

Teniendo en cuenta que se tiene una mezcla de fármacos, utilizando las ecuaciones 2.27 y 2.28 el modelo de ecuaciones diferenciales para realizar la simulación quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{dC_{HOCl}}{dt} = -\tau_H^{-1} \cdot C_{HOCl} + \frac{\phi_E}{k_1} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) - \sum_i k_{2i} \cdot C_{HOCl} \cdot C_i \quad (3.1)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \tau_H^{-1} \cdot (C_{i0} - C_i) - k_{2i} \cdot C_{HOCl} \cdot C_i \quad (3.2)$$

Donde i representa cada uno de los fármacos.

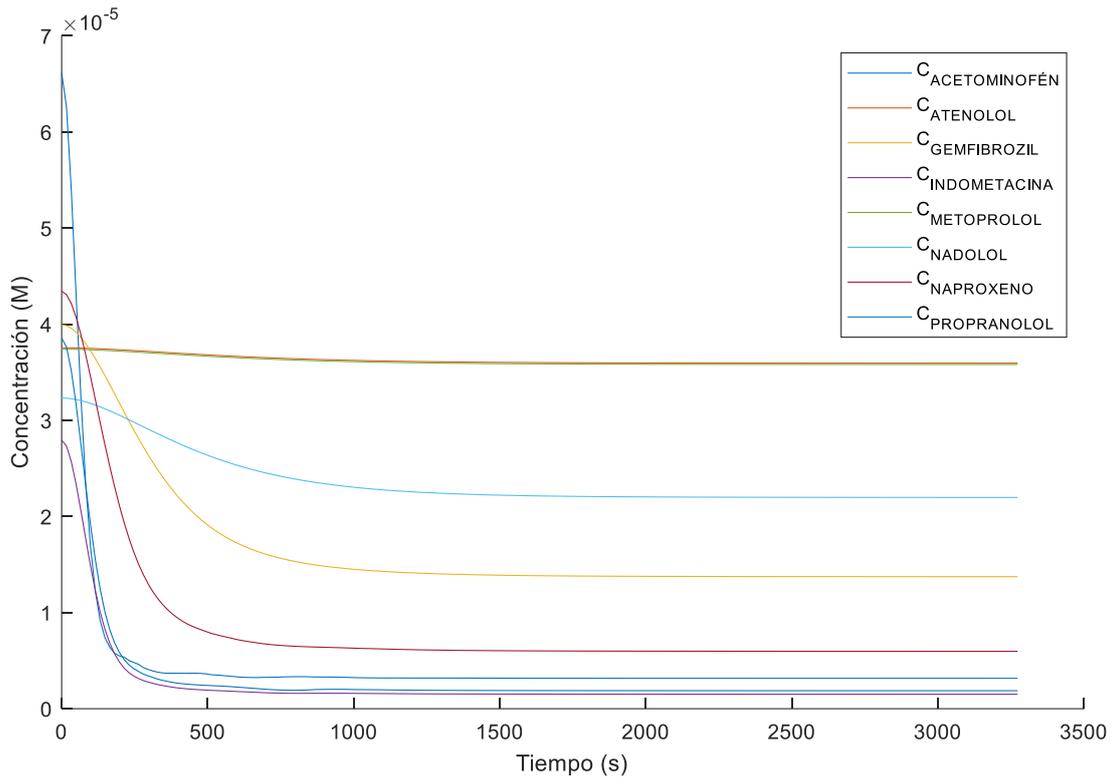


Figura 3.2 Concentración de fármacos vs tiempo siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.3 y 3.4 con $\tau_H = 327.3s$

En la Figura 3.2 se puede observar que la indometacina, naproxeno y gemfibrozil disminuyen su concentración inicial. Para la indometacina presenta una mayor reactividad al cloro ya que su estructura química presenta un pentaheterociclo en posición meta o para respecto al grupo funcional alquiloxi (R-O-R'). En el caso de gemfibrozil y naproxeno, considerando la estructura química de estas moléculas, se espera que la principal reactividad del cloro tenga lugar en la posición orto o para con el grupo funcional alquiloxi. Se observa ligeramente una mayor reactividad en el naproxeno que en el gemfibrozil probablemente debido a su estructura poliaromática.

Por otra parte, respecto a los fármacos pertenecientes al grupo β -bloqueantes se observa que tanto el atenolol como el metoprolol prácticamente no presentan reactividad al cloro, esto puede deberse a que su constante de velocidad de reacción k_2 es 100 veces menor en comparación con la constante del acetaminofén, es decir que la reacción será más lenta. Una solución a este problema sería aumentar el τ_H para que el fármaco tenga suficiente tiempo para reaccionar con el HOCl, esto implicaría un aumento en el tamaño (volumen) del reactor. Otra alternativa sería incrementar la concentración de cloruros o la corriente con lo cual se conseguiría un aumento en la tasa de producción del hipoclorito (ϕ_E). En cambio, para el nadolol y propranolol se observa una disminución de la concentración inicial, aunque algo menor en el nadolol lo cual probablemente se deba a que en su estructura química los sustituyentes se encuentran en la posición meta.

Conocer el valor de las concentraciones en el estado estacionario de cada uno de los fármacos permitirá determinar el rendimiento de eliminación de cada uno de ellos. Para ello, en primer lugar se determinará la concentración del HOCl en el estado estacionario utilizando la ecuación 2.22:

$$C_{HOCl}^{ss} = \tau_H \cdot k_E \cdot [Cl_0] = \tau_H \cdot \phi_E$$

$$C_{HOCl}^{SS} = 327.3322s \cdot 2.5 \cdot 10^{-5} \frac{M}{s} = 8.183 \cdot 10^{-3} M$$

Una vez calculada la concentración del HOCl en el estado estacionario, se procede a calcular la C_{SS} de cada fármaco para lo cual se igualará a cero la ecuación 3.4:

$$0 = \tau_H^{-1} \cdot (C_{i0} - C_i^{SS}) - k_{2i} \cdot C_i^{SS} \cdot C_{HOCl}^{SS}$$

Donde i representa la concentración y constante cinética de cada fármaco. Despejando C_{SS} :

$$C_i^{SS} = \frac{\tau_H^{-1} \cdot C_{i0}}{\tau_H^{-1} + k_{2i} \cdot C_{HOCl}^{SS}}$$

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos para el HOCl y cada uno de los fármacos. Como se puede observar los valores obtenidos teóricamente son parecidos a los que obtiene de la simulación que se representa en la Figura 3.1, por tanto se puede inferir que la simulación del modelo dinámico se ajusta a lo esperado teóricamente.

Tabla 3.2 Valores de la concentración del HOCl y fármacos en el estado estacionario

Compuesto	k_2 ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) [7]	C_0 (M)	C_{SS} (M) Teórico	C_{SS} (M) Gráfica
HOCl		0	$8.183 \cdot 10^{-3}$	$7.700 \cdot 10^{-3}$
Acetaminofén	$3.1 \cdot 10^0$	$6.615 \cdot 10^{-5}$	$0.711 \cdot 10^{-5}$	$0.727 \cdot 10^{-5}$
Atenolol	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$3.755 \cdot 10^{-5}$	$3.591 \cdot 10^{-5}$	$3.595 \cdot 10^{-5}$
Gemfibrozil	$7.3 \cdot 10^{-1}$	$3.995 \cdot 10^{-5}$	$1.352 \cdot 10^{-5}$	$1.374 \cdot 10^{-5}$
Indometacina	$6.7 \cdot 10^1$	$2.795 \cdot 10^{-5}$	$0.002 \cdot 10^{-5}$	$0.002 \cdot 10^{-5}$
Metoprolol	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$3.740 \cdot 10^{-5}$	$3.577 \cdot 10^{-5}$	$3.581 \cdot 10^{-5}$
Nadolol	$1.8 \cdot 10^{-1}$	$3.232 \cdot 10^{-5}$	$2.181 \cdot 10^{-5}$	$2.198 \cdot 10^{-5}$
Naproxeno	$2.4 \cdot 10^0$	$4.343 \cdot 10^{-5}$	$0.585 \cdot 10^{-5}$	$0.597 \cdot 10^{-5}$
Propranolol	$7.5 \cdot 10^0$	$3.856 \cdot 10^{-5}$	$0.183 \cdot 10^{-5}$	$0.187 \cdot 10^{-5}$

De la misma forma que se ha obtenido la variación de la concentración con el tiempo, se puede representar los rendimientos de eliminación de cada uno de los fármacos (Véase Figura 3.2). De los resultados obtenidos se puede deducir que el empleo de hipoclorito (HOCl) como oxidante de fármacos es efectivo para el acetaminofén, indometacina, naproxeno y propranolol ya que se alcanzan rendimientos de eliminación superiores al 85%. En cambio este método no sería útil para la eliminación de atenolol y metoprolol puesto que el porcentaje de eliminación no supera el 5%. Para el caso del gemfibrozil y nadolol habría que tener en cuenta otros parámetros del proceso para observar si así se logra aumentar su rendimiento de eliminación, como por ejemplo el pH ya que para esta simulación no se ha tenido en cuenta su efecto.

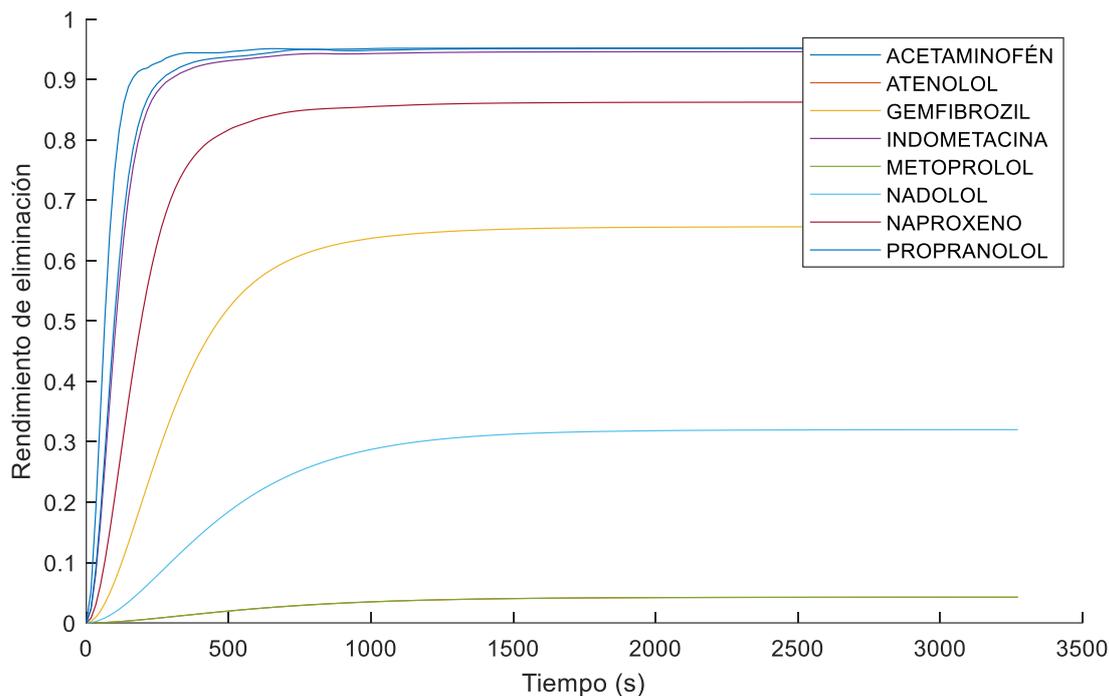


Figura 3.3 Rendimiento de eliminación de fármacos vs tiempo siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.3 y 3.4 con $\tau_H = 327.3s$

Para obtener el rendimiento de eliminación teórico de los fármacos se ha utilizado la siguiente expresión:

$$\eta_e = \frac{C_{i0} - C_i^{SS}}{C_{i0}} \cdot 100\% \tag{3.5}$$

En la Tabla 3.3 se recogen los resultados de rendimiento de eliminación obtenidos de la simulación (Véase Figura 3.3) y lo esperado teóricamente. Comparando los resultados se observa que se obtienen valores similares por lo que, puede deducirse que la simulación del modelo dinámico se ajusta a lo esperado teóricamente tal y como se expuso anteriormente.

Tabla 3.3 Rendimiento de eliminación de cada fármaco

Fármaco	η (%) (Gráfica)	η (%) (Teórico)
Acetaminofén	89.01	89.25
Atenolol	4.25	4.36
Gemfibrozil	65.61	65.16
Indometacina	99.42	99.45
Metoprolol	4.25	4.36
Nadolol	32.00	32.53
Naproxeno	86.25	86.54
Propranolol	95.14	95.26

3.3 CÁLCULO DEL TOC

El Carbono Orgánico Total (TOC) es un parámetro global que permite evaluar el contenido de carbono que forma parte de las sustancias orgánicas de aguas superficiales y residuales. En la actualidad existen muchas sustancias tanto de origen natural como sintéticos que contribuyen a incrementar los niveles de TOC, por tanto es un indicador utilizado para determinar la calidad del agua.

La medición del TOC es un test no específico, es decir que no permite determinar que compuestos concretos están presentes en el agua puesto que la mayoría son mezclas complejas que contienen miles de compuestos de carbono orgánico diferentes. Existen varios métodos para la medición del TOC, sin embargo tienen dos objetivos en común, el primero es la conversión completa de los átomos de carbono orgánico a dióxido de carbono (CO_2), y el segundo es determinar la concentración del CO_2 .

Las técnicas habituales para medir el dióxido de carbono son dos, el infrarrojo no dispersivo (NDIR) y la conductividad. Los detectores de NDIR miden el CO_2 determinando la cantidad de luz infrarroja absorbida en una distancia conocida; mientras que los métodos basados en la conductividad funcionan detectando un aumento en la concentración de iones que se atribuyen a la presencia de iones de bicarbonato y carbonato generados a partir de la oxidación de los compuestos orgánicos.

La ventaja de determinar este parámetro es que proporciona la información necesaria para el proceso de oxidación, que son los requisitos de tasa de producción de cloro para oxidar fácilmente la materia orgánica, en este caso los fármacos, presentes en el AR y por tanto realizar una evaluación económica del tratamiento y medir su eficacia.

Para el presente trabajo, se determinará el TOC mediante una aproximación teórica que permita globalizar la concentración total de los fármacos. Esto implica que la magnitud obtenida no es TOC real puesto que cuando reacciona un fármaco con el HOCl, se estaría suponiendo que todo el fármaco desaparece cuando en realidad no es así ya que el compuesto farmacéutico reaccionará y dará lugar a la formación de diferentes subproductos que también contribuyen al TOC, por tanto se estaría despreciando la influencia de estos subproductos, por lo que el TOC obtenido estaría basado en los productos iniciales.

A modo ejemplo se realizará el cálculo del TOC para el acetaminofén, teniendo en cuenta que la concentración inicial de ACE es 10ppm y de peso molecular 151.163 g/mol:

$$C_{ACE} = \frac{10 \frac{mg}{L}}{151.163 \frac{g}{mol}} = 6.6154 \cdot 10^{-5} M$$

De la fórmula química ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$) se obtiene el número de carbonos del fármaco y sabiendo que el peso molecular del carbono es 12 g/mol se obtiene el TOC:

$$TOC_{ACE} = n_C \cdot C_{ACE} \cdot PM_C = 8 \cdot 6.6154 \cdot 10^{-5} M \cdot 12 \frac{g}{mol} = 6.3508 ppm$$

Por tanto, la ecuación que se propone para la determinación de la carga orgánica total de los fármacos en el agua residual es la siguiente:

$$TOC = PM_C \cdot \sum_i \left(\frac{C_{ppm} \cdot n_C}{M_i} \right)_i = PM_C \cdot \sum_i (C_i \cdot n_{C_i}) \quad (3.5)$$

- Donde:
- PM_C: Peso atómico del carbono (12 g/mol)
 - PM_i: Peso molecular de cada fármaco (g/mol)
 - C_i: Concentración inicial de cada fármaco (M)
 - n_{Ci}: Número de carbonos de cada fármaco

Si se considera que todos los fármacos tienen una concentración inicial de 10ppm, se puede estimar el valor del TOC para cada uno de los fármacos y el valor de TOC total. En la Tabla 3.4 se recogen los datos necesarios para obtener el TOC y el resultado final.

Tabla 3.4 Valores del TOC de cada uno de los fármacos

Fármaco	PM (g/mol)	Fórmula química	C ₀ (M)	TOC (ppm)
Acetaminofén	151.163	C ₈ H ₉ NO ₂	6.615·10 ⁻⁵	6.351
Atenolol	266.336	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	3.755·10 ⁻⁵	6.307
Gemfibrozil	250.330	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	3.995·10 ⁻⁵	7.191
Indometacina	357.800	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₄	2.795·10 ⁻⁵	6.372
Metoprolol	267.360	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	3.740·10 ⁻⁵	6.732
Nadolol	309.401	C ₁₇ H ₂₇ NO ₄	3.232·10 ⁻⁵	6.593
Naproxeno	230.260	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	4.345·10 ⁻⁵	7.296
Propranolol	259.340	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	3.856·10 ⁻⁵	7.403
Total				54.245

El valor de TOC total de la Tabla 3.4 vendría a equivaler a la concentración inicial global de los fármacos, por lo que para obtener el comportamiento de la concentración global de los fármacos a lo largo del tiempo se tendría que sumar los resultados del sistema de ecuaciones diferenciales 3.3 y 3.4 representados en la simulación de la Figura 3.2. El resultado de la suma de las concentraciones de cada fármaco se observa en la Figura 3.4 de la cual se obtiene que el rendimiento de eliminación global de los fármacos es del 55.56%.

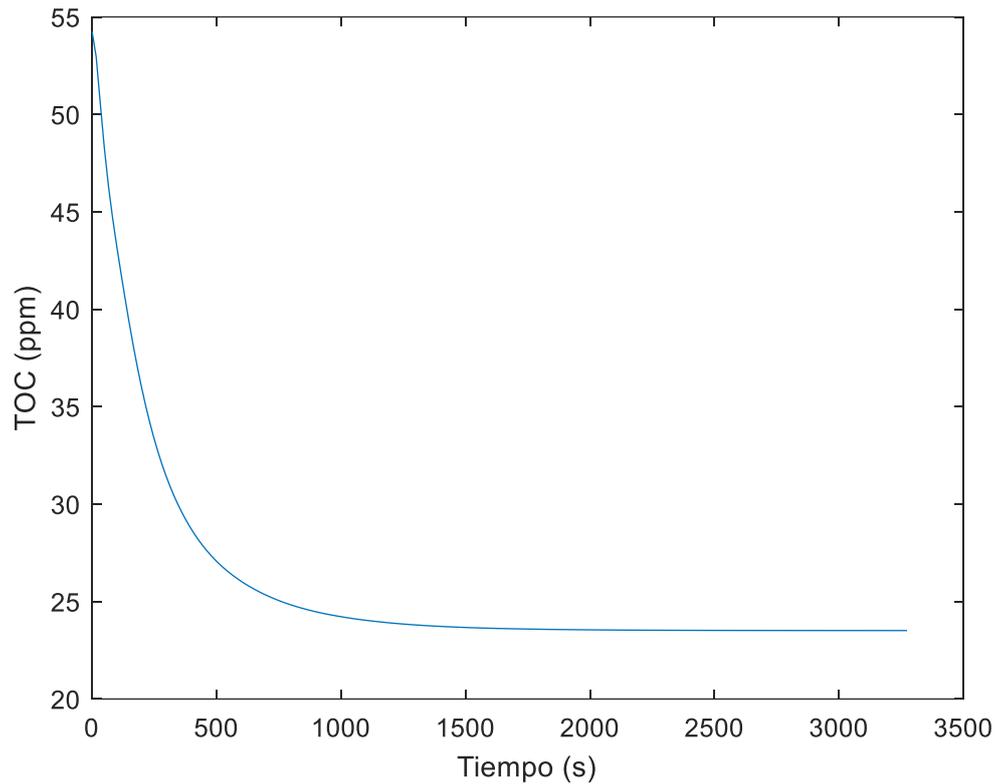
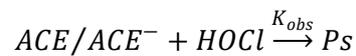


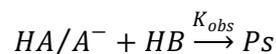
Figura 3.4 TOC vs tiempo con $\tau_H = 327.3$ s

3.4 EFECTO DEL pH

El objetivo de determinar el efecto del pH sobre los fármacos es observar si existe algún cambio en el rendimiento de eliminación, para ello se definirá la dependencia del pH con las constantes cinéticas de cada fármaco. En primer lugar se determinará la expresión de una constante (K_{obs}) que permita relacionar la dependencia del pH con las constantes cinéticas del acetaminofén:



Las reacciones del ACE con el HOCl se pueden reescribir de la siguiente forma:



La velocidad global de reacción será:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_{HA} \cdot C_{HB} + k_2 \cdot C_{A^-} \cdot C_{HB} = K_{obs} \cdot C_{AT} \cdot C_{BT}$$

Teniendo en cuenta que:

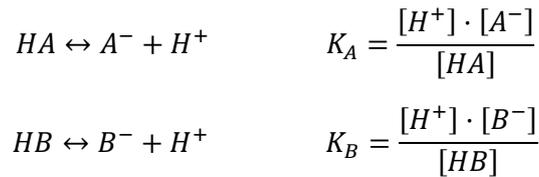
$$C_{AT} = C_{HA} + C_{A^-}$$

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = \frac{dC_{HA}}{dt} + \frac{dC_{A^-}}{dt}$$

$$C_{BT} = C_{HB} + C_{B^-}$$

$$\frac{dC_{BT}}{dt} = \frac{dC_{HB}}{dt} + \frac{dC_{B^-}}{dt}$$

Y los equilibrios ácido-base:



Se obtienen las siguientes expresiones:

$$C_{HA} = \frac{C_{AT} \cdot [H^+]}{K_A + [H^+]}$$

$$C_{HB} = \frac{C_{BT} \cdot [H^+]}{K_B + [H^+]}$$

$$C_{A^-} = \frac{C_{AT} \cdot K_A}{K_A + [H^+]}$$

Sustituyendo en la ecuación de la velocidad global de reacción:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot \frac{C_{AT} \cdot [H^+]}{K_A + [H^+]} \cdot \frac{C_{BT} \cdot [H^+]}{K_B + [H^+]} + k_2 \cdot \frac{C_{AT} \cdot K_A}{K_A + [H^+]} \cdot \frac{C_{BT} \cdot [H^+]}{K_B + [H^+]} = K_{obs} \cdot C_{AT} \cdot C_{BT}$$

Resolviendo:

$$K_{obs} \cdot C_{AT} \cdot C_{BT} = \frac{k_1 \cdot C_{AT} \cdot C_{BT} \cdot [H^+]^2 + k_2 \cdot C_{AT} \cdot K_A \cdot C_{BT} \cdot [H^+]}{(K_A + [H^+]) \cdot (K_B + [H^+])}$$

Se obtiene la expresión de Kobs:

$$K_{obs} = \frac{k_1 \cdot [H^+]^2 + k_2 \cdot K_A \cdot [H^+]}{(K_A + [H^+]) \cdot (K_B + [H^+])} \quad (3.6)$$

Donde según Pinkston y Sedlak [9]:

$$k_1 = 3.1 \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 = 3000 \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

$$K_A = 10^{-9.7}$$

$$K_B = 10^{-7.53}$$

Conociendo el pH, se puede obtener la concentración de $[H^+]$ mediante la ecuación:

$$pH = -\log [H^+] \quad (3.7)$$

Reemplazando la expresión de K_{obs} en la ecuación 3.2, el modelo de ecuaciones diferenciales a simular en Matlab quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{dC_{HOCl}}{dt} = -\tau_H^{-1} \cdot C_{HOCl} + \frac{\Phi_E}{k_1} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) - k_1 \cdot C_{HOCl} \cdot C_A \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \tau_H^{-1} \cdot (C_{A0} - C_A) - K_{obs} \cdot C_{HOCl} \cdot C_A \quad (3.9)$$

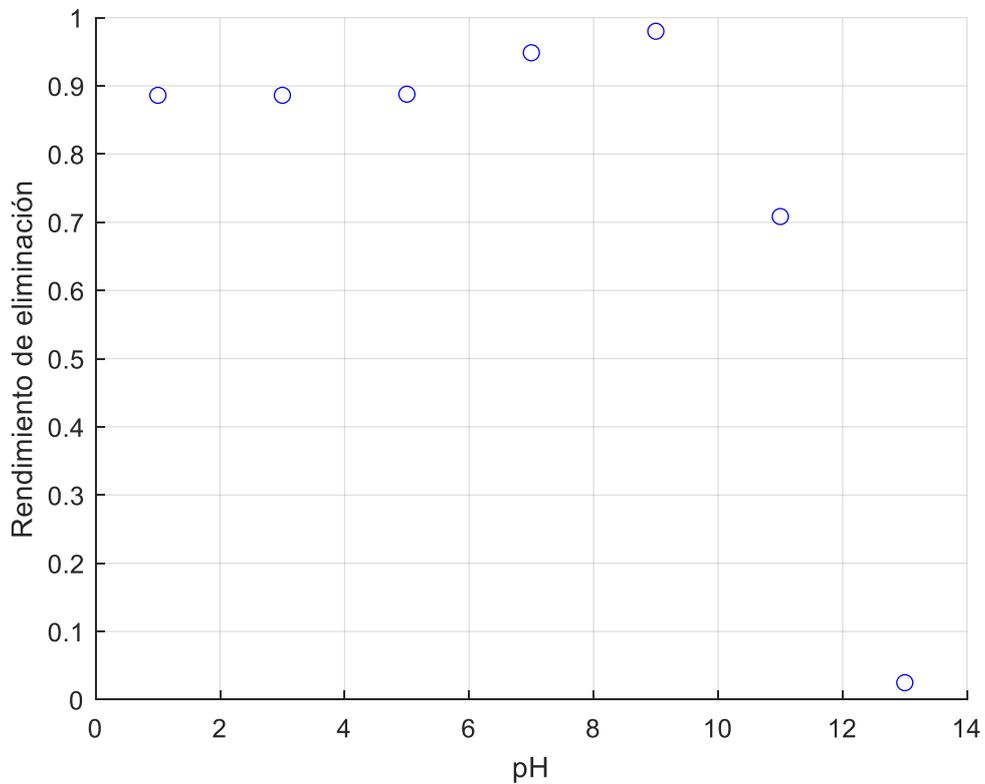
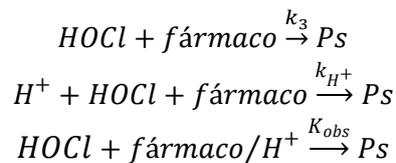


Figura 3.5 Rendimiento de eliminación de ACE en función del pH siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.8 y 3.9 con $\tau_H = 327.3s$

En la Figura 3.5 se observa que salvo a pH 13 se consigue rendimientos de eliminación superiores al 80%, siendo más efectiva la oxidación del ACE con HOCl a pH 9 puesto que se consigue un rendimiento de eliminación del 97.63%.

Para los demás fármacos se tiene las siguientes reacciones según Pinkston y Sedlak [9]:



El ácido hipocloroso tiene la capacidad de ser oxidante, por lo que si pasa a ser un anión pierde dicha capacidad. Por tanto el protón (H^+) se va a combinar con el compuesto farmacéutico por lo que se tendría una situación parecida a la del acetaminofén; sin embargo esto no se cumple debido a que la constante cinética k_{H^+} es de tercer orden lo cual quiere decir que esta constante está multiplicando a la concentración de protones y a la concentración del fármaco por lo que la reacción de velocidad quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{dC_i}{dt} = \tau_H^{-1} \cdot (C_{i0} - C_i) - k_{H^+} \cdot C_{H^+} \cdot C_{HOCl} \cdot C_i - k_3 \cdot C_{HOCl} \cdot C_i$$

Donde i representa a cualquier fármaco diferente al acetaminofén.

Por tanto el sistema de ecuaciones diferenciales a simular en el Matlab es el siguiente:

$$\frac{dC_{HOCl}}{dt} = -\tau_H^{-1} \cdot C_{HOCl} + \frac{\Phi_E}{k_1} \cdot (1 - e^{-k_1 t}) - \sum_i k_{3i} \cdot C_{HOCl} \cdot C_i \quad (3.10)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \tau_H^{-1} \cdot (C_{i0} - C_i) - k_{iH^+} \cdot C_{H^+} \cdot C_{HOCl} \cdot C_i - k_{3i} \cdot C_{HOCl} \cdot C_i \quad (3.11)$$

En la Tabla 3.5 se recogen los valores de las constantes k_3 y k_{H^+} de cada uno de los fármacos.

Tabla 3.5 Constantes cinéticas de cada fármaco [9]

Fármaco	k_3 ($M^{-1} \cdot s^{-1}$)	k_{H^+} ($M^{-2} \cdot s^{-1}$)
Atenolol	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0
Gemfibrozil	$7.3 \cdot 10^{-1}$	$4.2 \cdot 10^6$
Indometacina	$6.7 \cdot 10^1$	$6.9 \cdot 10^7$
Metoprolol	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^4$
Nadolol	$1.8 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^6$
Naproxeno	$2.4 \cdot 10^0$	$8.7 \cdot 10^6$
Propranolol	$7.5 \cdot 10^0$	$6.6 \cdot 10^6$

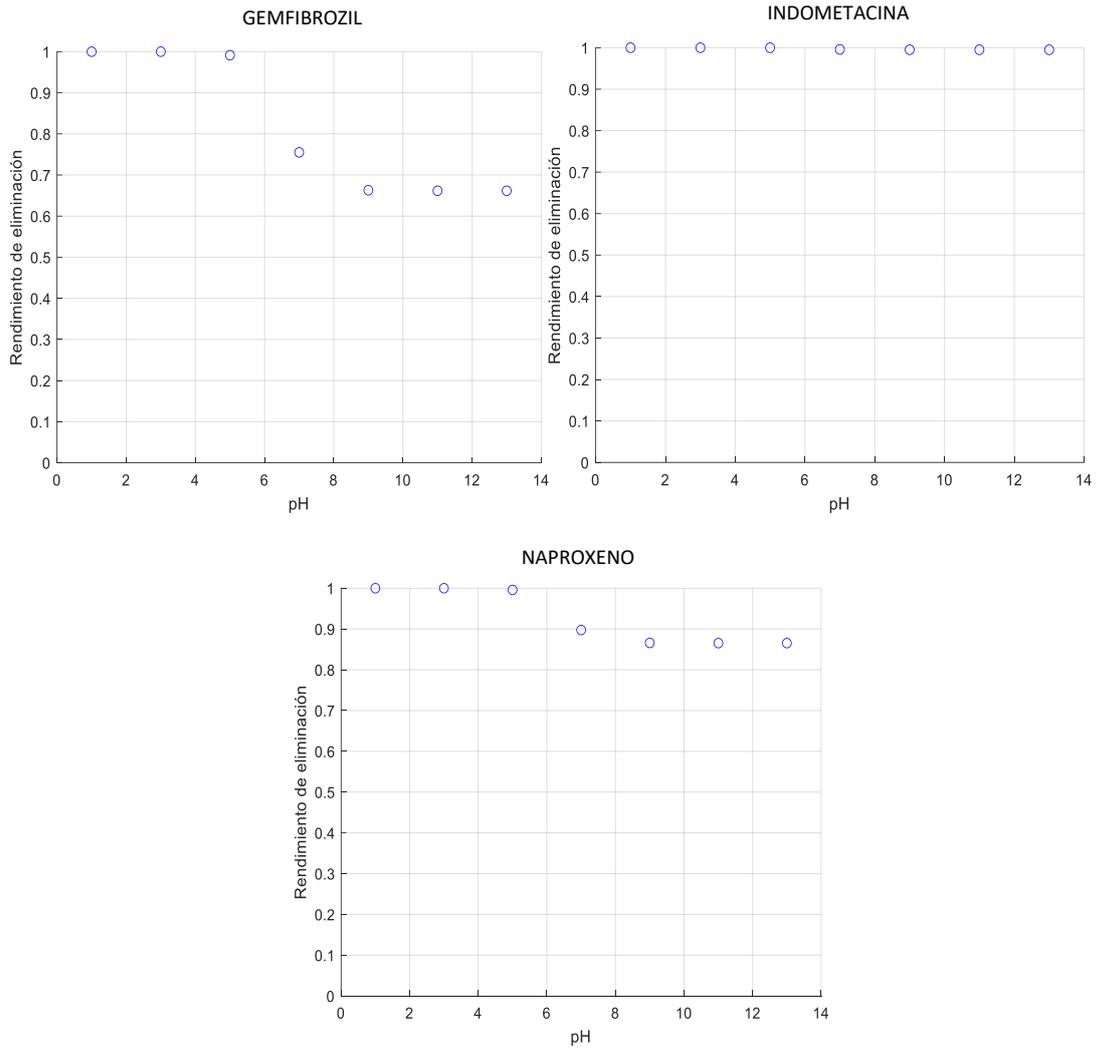


Figura 3.6 Rendimiento de eliminación de Gemfibrozil, Indometacina y Naproxeno en función del pH siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.10 y 3.11 con $\tau_H = 327.3s$

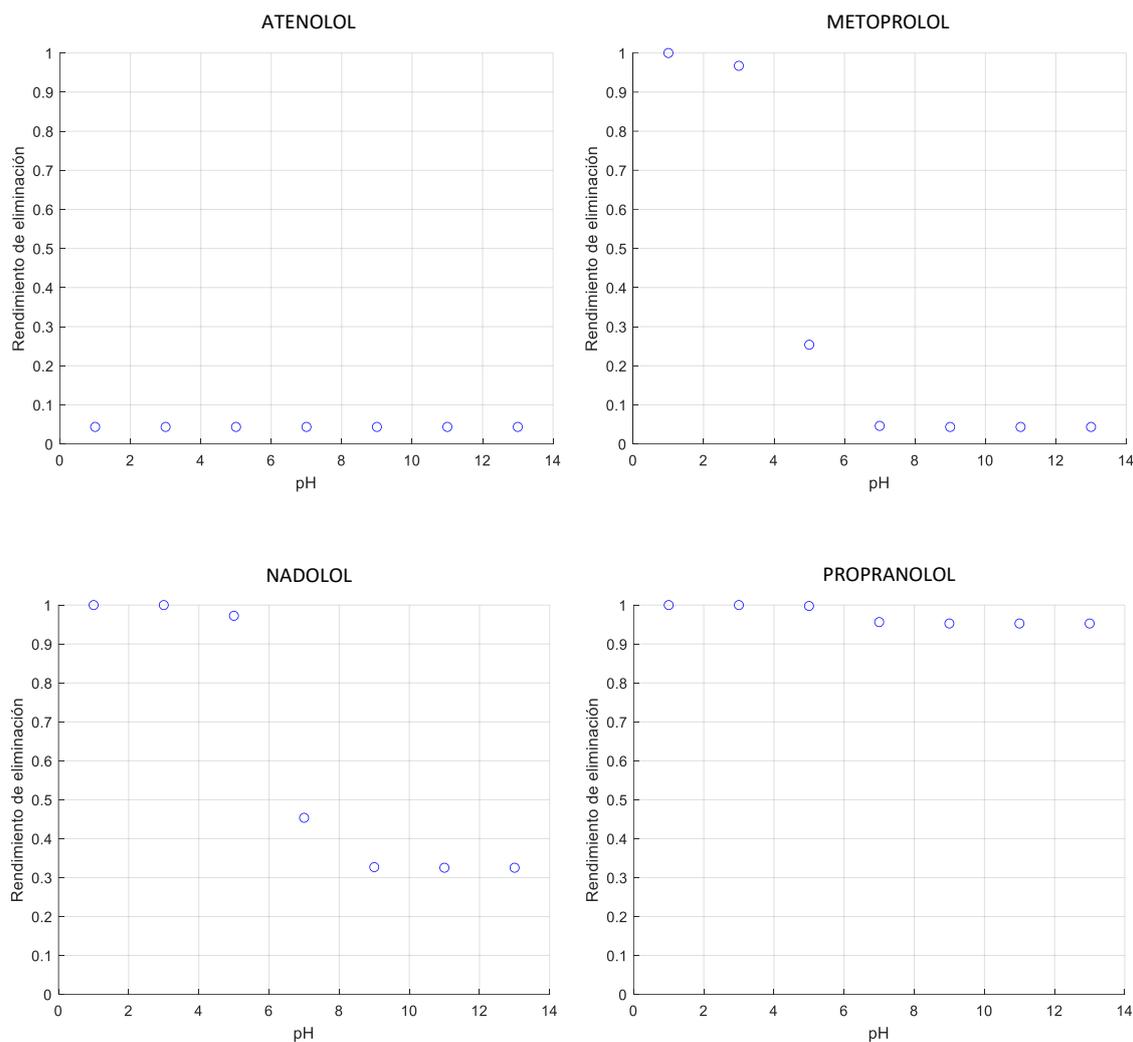


Figura 3.7 Rendimiento de eliminación de Atenolol, Metoprolol, Nadolol y Propranolol en función del pH siguiendo el modelo de las ecuaciones 3.10 y 3.11 con $\tau_H = 327.3s$

En la Figura 3.5 y Figura 3.6 se ha representado el rendimiento de eliminación máximo (estacionario) frente al pH, tanto ácidos como básicos. Sin embargo, en un reactor si no se tiene controlado el pH, generalmente se tendrá un pH alcalino. En las gráficas representadas se supone un pH tamponado, es decir constante o estable, teniendo como resultado un determinado rendimiento. Esta suposición sugiere que el agua residual a tratar deberá estar tamponada a pH ácidos, alcalinos o neutros; sin embargo no siempre va a ser posible tamponar el medio debido a que cuando el caudal de AR entra al reactor el pH va a cambiar, en este caso al generarse OH lo normal es que el pH se incremente y tal y como se observa en la Figura 2.3 esto se cumple puesto que se alcanza un pH de 9.92.

En la Tabla 3.6 se recogen los resultados del rendimiento de eliminación en función del pH para cada uno de los fármacos. Se observa que para pH ácidos un gran porcentaje de los fármacos se eliminan, a excepción del atenolol que en comparación con los demás medicamentos presenta un rendimiento de eliminación muy bajo y constante lo cual quiere decir que es independiente del pH. En cambio, para el caso de la indometacina se tiene que a cualquier pH el rendimiento de eliminación es casi del 100%, por lo que también es independiente del pH.

A pH alcalinos también se observa un rendimiento de eliminación alto y puesto que el pH del medio que se alcanza en el reactor es de 9.92 son el acetaminofén, indometacina, naproxeno y

propranolol los fármacos que mayor rendimiento de depuración alcanzan (por encima del 85%). En cambio el rendimiento de eliminación para el atenolol y propranolol no supera el 5%, para el gemfibrozil se tiene un rendimiento de eliminación del 66.29% y para el nadolol del 32.69%.

3.5 COMPARACIÓN DEL MODELO CON RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ACETAMINOFÉN

En el presente apartado se realizará la comparación entre los datos experimentales facilitados por los investigadores de la Universidad Nacional de Ingeniería (Lima – Perú) y Universidad de Antioquia (Medellín – Colombia), y los resultados obtenidos de las simulaciones del modelo dinámico desarrollado.

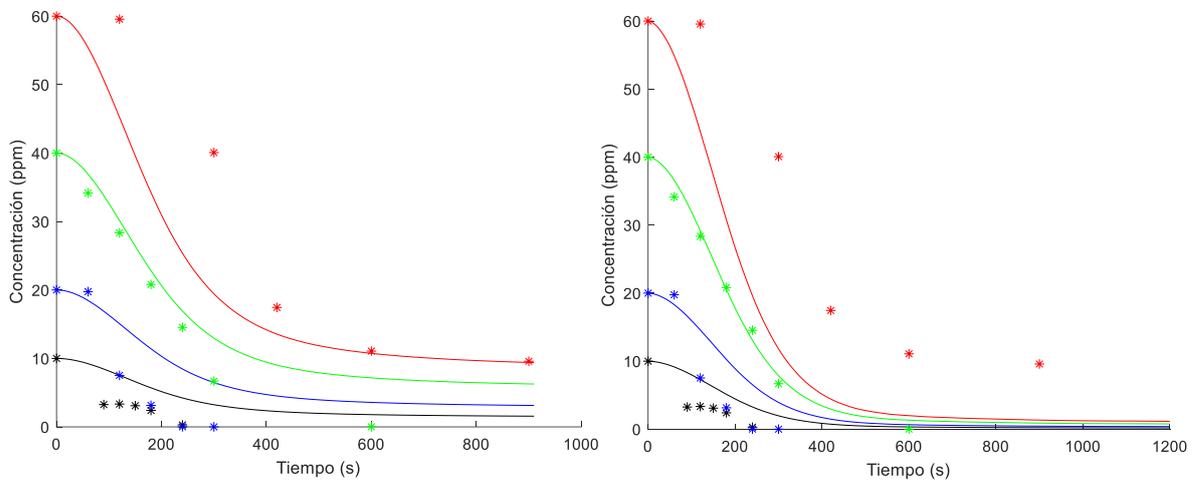


Figura 3.8 Comparación de los resultados experimentales (asteriscos) con la simulación del modelo dinámico (líneas continuas) (izq. ϕ_E cte. con $\tau_H = 327.3s$ – der. ϕ_E cte. con $\tau_H = 2209.53s$)

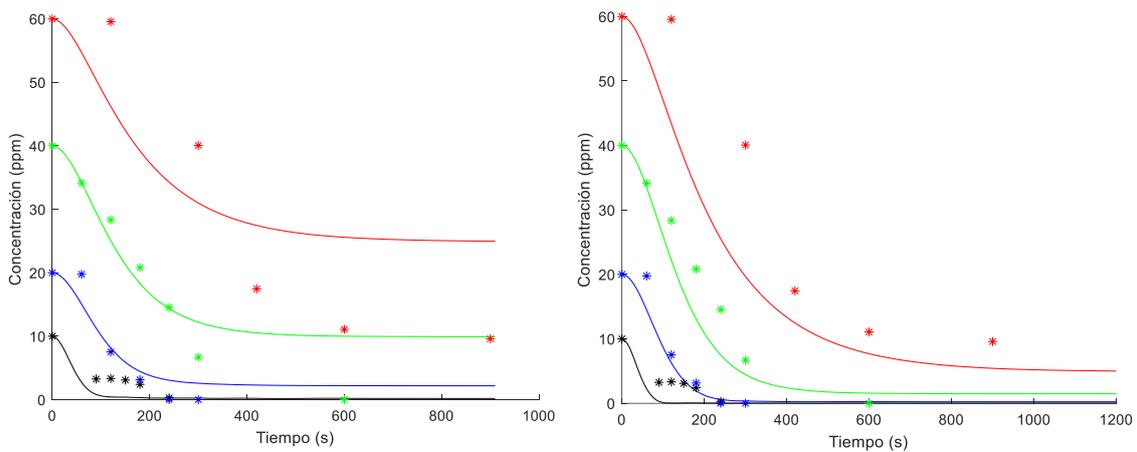


Figura 3.9 Comparación de los resultados experimentales (asteriscos) con la simulación del modelo dinámico (líneas continuas) (izq. $\phi_E \neq$ cte. con $\tau_H = 327.3s$ – der. $\phi_E \neq$ cte. con $\tau_H = 2209.5s$)

En la Figura 3.8 se ha representado los datos para una ϕ_E constante en todos los experimentos y diferentes tiempos de retención hidráulicos. En cambio, en la Figura 3.9 se ha representado los datos para una ϕ_E diferente para cada experimento y diferentes tiempos de retención hidráulicos. Como se puede observar en ambas figuras, el comportamiento cualitativo del modelo se puede dar por válido ya que se logra observar la oxidación del ACE a diferentes concentraciones y diferentes parámetros de operación. Sin embargo, cuantitativamente existen discrepancias entre el modelo y los resultados experimentales. Un posible origen de estas discrepancias puede ser que se está considerando un reactor de mezcla completa, pero al no tener datos disponibles para diferentes caudales de AR a tratar, el reactor puede estar lejos de ese comportamiento. Esto significa que el tiempo de retención hidráulico no es el que se ha calculado por lo que de indirectamente se estaría comprobando que el reactor no es de mezcla perfecta. Otra posibilidad podría ser que los parámetros de operación no estén bien calibrados.

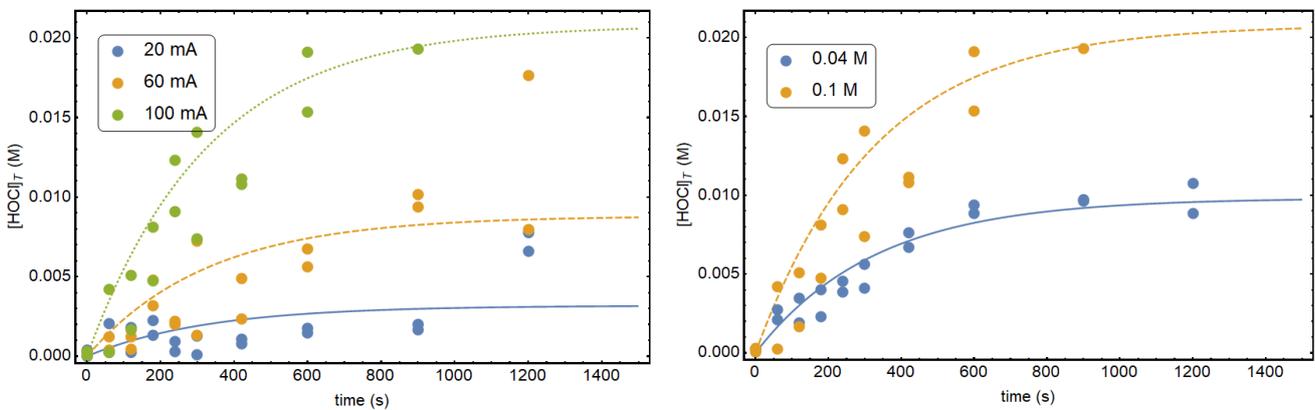


Figura 3.10 Tasa de producción de Cl_2 (izq. $[\text{NaCl}] = 0.1\text{M}$; I variable – der. $I = 100\text{mA}$; NaCl variable) [43]

La ecuación con la que se ajusta los datos experimentales de la Figura 3.10 se puede derivar del balance de materia del HOCl obteniéndose el siguiente resultado:

$$C_{HOCl} = \tau_H \cdot \phi_E \cdot (1 - \exp(-\tau_H \cdot t))$$

En la parte izquierda de la Figura 3.10 la concentración de NaCl es constante y se observa que si se incrementa la corriente, se incrementa la cantidad de cloro y por tanto la producción de hipoclorito. En cambio, en la parte derecha de la Figura 3.10 la intensidad de corriente se mantiene constante y se cambia la concentración de cloruro sódico, e igualmente mientras más cloro se tenga, mayor será la producción de hipoclorito

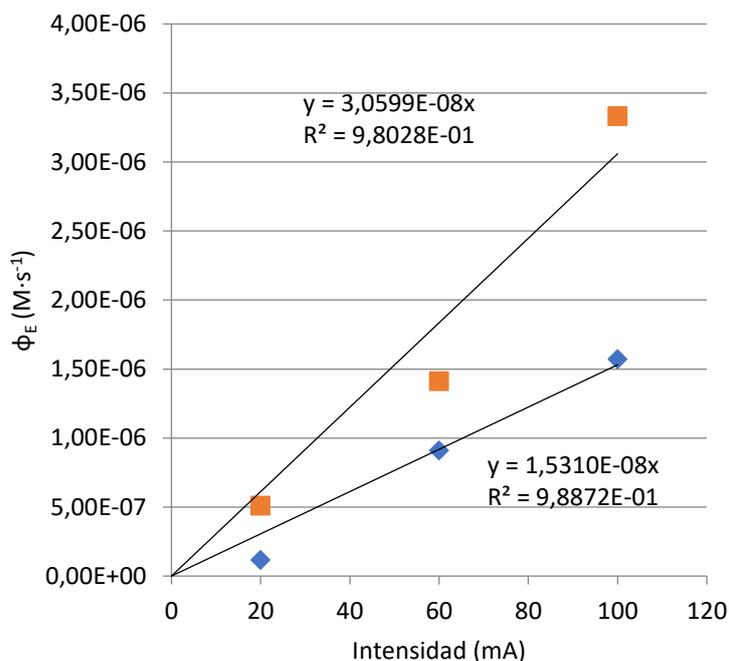


Figura 3.11 Recta de calibrado para la concentración de NaCl (Naranja 0.1M – Azul 0.04M) [43]

En la Figura 3.11 se observa que cuando se aumenta la concentración de cloruros, se incrementa la tasa de producción de cloro. Por tanto si quiere tener valores de ϕ_E altos, se requerirá una mayor intensidad de corriente

3.6 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO

Para determinar las condiciones del proceso se debe tener en cuenta dos parámetros fundamentales que son el rendimiento de eliminación de los fármacos y la tasa de producción de cloro (ϕ_E). Por este motivo es importante representar una magnitud global como lo es el TOC ya que este valor indica un rendimiento de eliminación global de los fármacos.

La tasa de producción de cloro se puede controlar de dos maneras, una de ellas es cambiando la concentración de cloruros y la otra mediante la intensidad de corriente, según las gráficas (Figura 3.10 y r.11) facilitados por los investigadores de las universidades de Colombia y Perú [43]. Modificar la concentración de cloruros es más complicado dado que se tendría que añadir o quitar reactivos lo cual no es muy práctico y podría encarecer el proceso. En cambio, modificar la corriente es mucho más sencillo, por lo que modificando este parámetro se puede modificar la ϕ_E y por tanto el rendimiento de eliminación de los fármacos.

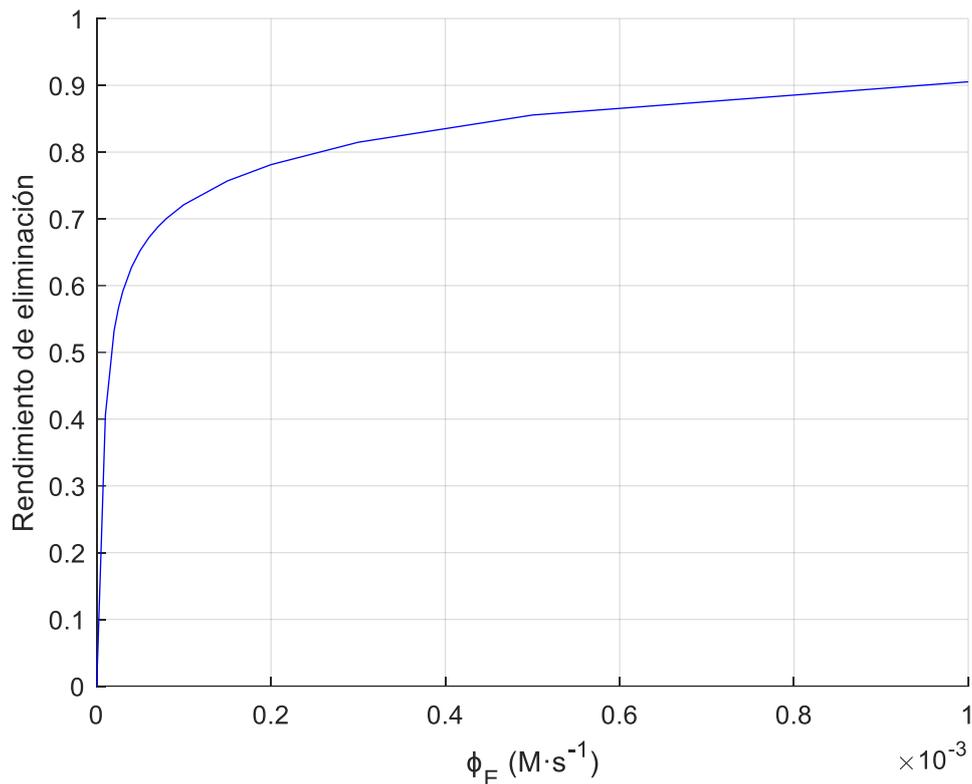


Figura 3.12 Rendimiento de eliminación de fármacos en función del TOC vs ϕ_E

En la Figura 3.9 se observa que si se quiere alcanzar un rendimiento de eliminación global de los fármacos superior al 80% se debe tener una tasa de producción de cloro de $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$. Sin embargo, comparándolos con los datos experimentales y bajo las condiciones empleadas, se está muy lejos de obtener rendimientos de depuración elevados puesto que la tasa de producción de cloro tiene un valor muy pequeño (del orden de magnitud de 10^{-6}) con lo cual el rendimiento de eliminación de los fármacos será bajo.

También sería factible determinar el coste económico del tratamiento ya que la relación entre ϕ_E y la intensidad de corriente es lineal, por tanto se logrará determinar la cantidad de dinero a pagar por la corriente suministrada. Por ejemplo, para obtener un rendimiento de eliminación del 80%, se necesita aplicar una corriente determinada con lo que se podría saber el coste energético por m³ de AR tratada (€/m³). Llegará un momento en que no sea rentable seguir aumentando la intensidad de corriente dado que el incremento en el rendimiento de depuración será pequeño pero el coste económico muy alto. Además se debe tener en cuenta la amortización y los costes de inversión de implementar este tratamiento.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Desarrollados los capítulos anteriores del presente TFM se llegan a las siguientes conclusiones:

Se concluye que el tratamiento de las aguas residuales hospitalarias es necesario para evitar la intrusión de estos contaminantes en el medio ambiente.

Planteando las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos del reactor electroquímico se pueden establecer las reacciones químicas que controlan el proceso de oxidación global de los fármacos.

Se ha logrado resolver el balance de materia de una mezcla compleja de fármacos teniendo en cuenta el efecto del pH y las diferentes constantes cinéticas de reacción.

El modelo también predice la evolución del pH lo cual permite establecer que compuestos farmacéuticos se pueden degradar al rango del pH de trabajo.

El modelo con los resultados experimentales, predice también satisfactoriamente la evolución de la concentración de las especies oxidantes.

A partir de los resultados obtenidos de la simulación se observa que algunos fármacos se pueden eliminar completamente, mientras que otros reaccionan muy lentamente.

Se ha propuesto la definición del TOC teórico con la que se pudo establecer los parámetros de funcionamiento del reactor electroquímico, así como el rendimiento de eliminación de los fármacos.

Se ha demostrado que el pH afecta de forma distinta al rendimiento de depuración de cada uno de los compuestos farmacéuticos.

CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Tejada, C.; Quiñónez, E.; Peña, M. 2014. Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10:80-101.
2. Becerril, J. 2012. Optimización de metodologías analíticas para la determinación de contaminantes emergentes en aguas de abastecimiento y residuales. Universidad de Santiago de Compostela.
3. Kummerer, K. 2001. Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids, and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources. A review. *Chemosphere*, 45:957–69.
4. Hernando, M.; Heath, E.; Petrovic, M.; Barcelo, D. 2006. Trace-level determination of pharmaceutical residues by LC-MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385:985–991.
5. Elorriaga, Y.; Marino, D.; Carriquiriborde, P.; Ronco, A. 2012. Contaminantes Emergentes: Productos farmacéuticos en el medio ambiente. VII Congreso de medio Ambiente. La Plata, Argentina.
6. Jones, O.A.H.; Voulvoulis, N.; Lester, N.J. 2005. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35:401–425.
7. Verlicchi, P.; Galletti, A.; Petrovic, M.; Barceló, D. 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*. 389:416–428.
8. Arias, V.; Escudero, D. 2011. Estudio preliminar de la presencia de compuestos emergentes en las aguas residuales del Hospital Universidad del Norte. Hacia la sustentabilidad: Los residuos sólidos como fuente de energía y materia prima. 275–280.
9. Pinkston, K.E.; Sedlak, D.L. 2004. Transformation of Aromatic Ether- and Amine-Containing Pharmaceuticals during Chlorine Disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 38:4019–4025.
10. Bolong, N.; Ismail, A.; Salim, M.; Matsuura, T. 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239:229-246.
11. Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Snyder, S.; Wert, E. 2005. Fate of endocrine-disrupter, pharmaceuticals and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment process. *Env. Sci. Technol.* 39:6649–6663.
12. Johnson, A.C.; Sumpter, J.P. 2001. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works, *Env. Sci. Technol., Amer. Chem. Soc.*, 35:4697–4703.
13. Urase, T.; Kikuta, T. 2005. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the environment in the activated sludge process. *Water Res.* 39:1289–1300.
14. Servos, M.R.; Bennie, D.T.; Burnison, B.K.; Jurkovic, A.; McInnis, R.; Neheli, T.; Schnell, A.; Seto, P.; Smyth, S.A.; Ternes, T.A. 2005. Distribution of estrogens, 17- β estradiol and

- estrone in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Env.* 336:155–170.
15. Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35:402–417.
 16. Richardson, S.D.; Kimura, S.Y. 2017. Engineering environmental contaminants challenge facing our next generation and potential engineering solutions. *Environ. Technol. Innov.* 8:40–56.
 17. Kari, F.G.; Hilger, S.; Canonica, S. 1995. Determination of the reaction quantum yield for the photochemical degradation of Fe (III)-EDTA: Implications for the environment fate of EDTA in surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 29:1008–1017.
 18. Oturan, M. A.; Brillas, E. 2007. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 25:1–18.
 19. Torres, R. A.; Torres, W.; Peringer, P.; Pulgarin, C. 2003. Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes: Attempt of a structure–reactivity relationship assessment. *Chemosphere.* 50:97–104.
 20. Johnson, D.W.; Margerum, D.W. 1991. Non-metal redox kinetics: a reexamination of the mechanism of the reaction between hypochlorite and nitrite ions. *Inorg. Chem.* 30:4845–4851.
 21. Magara, Y.; Aizawa, T.; Matumoto, N.; Souna, F. 1994. Degradation of pesticides by chlorination during water purification. *Water Sci. Technol.* 30:119–128.
 22. Folkes, L.L.; Candeias, L.P.; Wardman, P. 1995. Kinetics and mechanisms of hypochlorous acid reactions. *Arch. Biochem. Biophys.* 323:120–126.
 23. Gallard, H.; von Gunten, U. 2002. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform. *Environ. Sci. Technol.* 36:884–890.
 24. von Gunten, U.; Janex-Habibi, M.L.; Ternes, T.A.; Weber, L. 2006. Removal of PPCP during drinking water treatment. In: Ternes, T.A., Joss, A. (Eds.), *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management.* IWA publishing, London, New York.
 25. Krasner, S.W.; Weinberg, H.S.; Richardson, S.D.; Pastor, S.J.; Chinn, R.; Scrimanti, M.J.; Onstad, G.D.; Thruston, A.D. 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 40:7175–7185.
 26. Richardson, S.D.; Thruston, A.D.; Rav-Acha, C.; Groisman, L.; Popilevsky, I.; Juraev, O.; Glezer, V.; McKague, A.B.; Plewa, M.J.; Wagner, E.D. 2003. Tribromopyrrole, brominated acids and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environ. Sci. Technol.* 37:3782–3793.
 27. Cancho, B.; Ventura, F.; Galceran, M.; Diaz, A.; Ricart, S. 2000. Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes. *Water Res.* 34:3380–3390.
 28. Doré, M. 1989. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Edition Technique et Documentation. Lavoisier, Paris.
 29. Dodd, M.C.; Huang, C.H. 2004. Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms, and pathways. *Environ. Sci. Technol.* 38:5607–5615.

30. Moriyama, K.; Matsufuji, H.; Chino, M.; Takeda, M. 2004. Identification and behaviour of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol. *Chemosphere*. 55:839–847.
31. Bedner, M., MacCrehan, W.A., 2006. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol.* 40:516–522.
32. Oliveira, D.P.; Carneiro, P.A.; Rech, C.M.; Zanoni, M.V.B.; Claxton, L.D.; Umbuzeiro, G.A. 2006. Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo-dyes and their presence in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 40:6682–6689.
33. Walsh, F.C. 2001. Electrochemical reactors for environmental treatment and clean electrochemistry: electrode/membrane design and reactor characterization, *Pure App. Chem.* 73:1819.
34. Rivera, F.F.; de León, C.P.; Nava, J.L.; Walsh, F.C. 2015. The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications. *Electrochimica Acta.* 163:338-354.
35. Bersier, P.M.; de León, C.P.; Walsh, F.C. 2008. Electrochemical approaches to environmental treatment and recycling, in: J. Feliu, V. Martinez, V. Climent (Eds.), *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, EOLSS Publishers, Oxford, UK.
36. Nava, J.L.; Núñez, F.; González, I. 2007. 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, *Electrochimica Acta.* 52:3229.
37. Wang, T.X.; Margerum, D.W. 1994. Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: temperature dependence and general-acid/ base-assisted mechanisms. *Inorg. Chem.* 33:1050–1055.
38. Palma-Goyes, R.E.; Rivera, F.F.; Vázquez-Arenas, J. 2019. Heterogeneous model to distinguish activity of electrogenerated chlorine species from soluble chlorine in an electrochemical reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58:22399-22407.
39. Deborde, M.; von Gunten, U. 2008. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research.* 42:13–51.
40. Cherney, D.P.; Duirk, S.E.; Tarr, J.C.; Colette, T.W. 2006. Monitoring the speciation of aqueous free chlorine from pH 1 to 12 with Raman spectroscopy to determine the identity of potent low-pH oxidant. *Appl. Spectrosc.* 60:764–772.
41. Morris, J.C. 1978. The chemistry of aqueous chlorine in relation to water chlorination. In: Jolleys, R.L. (Ed.), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*. Ann Arbor Science Publishers, Michigan. 1:21–35.
42. Lifshitz, A.; Perlmutter-Hayman, B. 1960. The kinetics of the hydrolysis of chlorine. I. Reinvestigation of the hydrolysis in pure water. *J. Phys. Chem.* 64:1663–1665.
43. Flores-Terreros, R.; Serna-Galvis, E.; Torres-Palma, R.; Nieto-Juárez, J. IV Iberoamerican conference on advanced oxidation technologies. 2019. Brazil.

PRESUPUESTO

ÍNDICE PRESUPUESTO

7.1 DESCRIPCIÓN	71
7.2 CUADRO DE PRECIOS DE MANO DE OBRA.....	71
7.3 CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA	72
7.4 PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN	73
7.5 ANEXO	75

7.1 DESCRIPCIÓN

En este capítulo se estudia el presupuesto del proyecto para determinar su viabilidad económica mediante el cálculo del coste que requeriría el proyecto. Para determinar dicha viabilidad, se ha presupuestado la mano de obra y la maquinaria y utilizados durante la realización de este trabajo, obteniéndose el cuadro de precios parcial para cada uno de ellos. Debido a la situación provocado por la pandemia, no se ha considerado incluir el precio de materiales fungibles ya que no se ha llevado a cabo ningún experimento en el laboratorio.

A partir de estos recursos, se ha determinado el presupuesto de ejecución material, el presupuesto de ejecución por contrata y, finalmente el presupuesto general del proyecto conocido también como presupuesto base de licitación

Para la realización del presupuesto del proyecto se han tomado en consideración las *Recomendaciones en la Elaboración de Presupuestos en Actividades de I+D+I (Revisión 2018) de la UPV (Ver Anexo)* de acuerdo al art.83 de la Ley Orgánica de Universidades, que contempla la contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico por parte de los organismos universitarios.

En la Tabla 7.1 se recoge la clasificación de los recursos asignados a un código.

Tabla 7.1. Tabla de códigos según las diferentes categorías de recursos empleados en la realización del presupuesto

Código	Descripción del código
MO	Mano de Obra
MQ	Maquinaria
MF	Material Fungible

7.2 CUADRO DE PRECIOS DE MANO DE OBRA

En la Tabla 7.2 se describe los precios de mano de obra en la realización de este TFM. En la cantidad de horas empleadas se han considerado aspectos como: recopilación y análisis de resultados, reuniones de planificación, seguimiento y corrección en conjunto con el director del proyecto. Además se considerado como mano de obra la del autor del TFM (Ingeniero Químico)

Tabla 7.2 Cuadro de precios del presupuesto parcial de mano de obra

Código	Descripción	Importe		
		Coste (€/h)	Cantidad (h)	Precio (€)
MO.1	Graduado en Ingeniería Química	13.50	300	4050.00
MO.2	Director Responsable del Proyecto	39.00	60	2340.00
Precio Total Mano de Obra				6312.00

7.3 CUADRO DE PRECIOS MAQUINARIA

Para los equipos utilizados se ha calculado la amortización según la ecuación 7.1, considerando un periodo de amortización según se indica en la Tabla 7.3.

$$C_A = \frac{C_{eq} \cdot t_{uso}}{Per_{amort}} \quad (7.1)$$

Las variables de la ecuación son:

C_{eq} : Coste del equipo adquirido

t_{uso} : Tiempo de uso

Per_{amort} : Periodo de amortización

Tabla 7.3 Cuadro de precios del presupuesto parcial de material inventariable

Código	Descripción	Importe			
		Coste (€)	Amortización (años)	Tiempo (mes)	Precio (€)
MQ.1	Ordenador	900.00	6	6	75.00
MQ.2	Software MATLAB R2020a	800.00	6	3	33.33
MQ.3	Microsoft Office 365	149.00	6	6	12.42
Precio Total Maquinaria					120.75

7.4 PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, POR CONTRATA Y BASE DE LICITACIÓN

En primer lugar se obtiene el Presupuesto de Ejecución Material como la suma de los presupuestos parciales de mano de obra y maquinaria y en los que es necesario considerar unos costes indirectos del 25% del total de costes directos.

El Presupuesto de Ejecución por Contrata resulta de la suma del presupuesto de ejecución material y los gastos generales aplicables a este presupuesto (13% del presupuesto de ejecución material). En este caso no se tendrá en cuenta el Beneficio Industrial.

Por último, para obtener el Presupuesto Base de Licitación se debe aplicar el porcentaje de IVA (21%) sobre el Presupuesto de Ejecución por Contrata.

Presupuesto de Ejecución Material, por Contrata y Base de Licitación

1.Presupuesto Parcial Mano de Obra	6312.00 €
2.Presupuesto Parcial Maquinaria	120.75 €
Total Parcial	6432.75 €
Costes Indirectos (25%)	1608.19 €
Total Ejecución Material	8040.94 €

El Presupuesto de Ejecución Material asciende a la expresada cantidad de **OCHO MIL CUARENTA EUROS CON NOVENTA Y CUATRO CÉNTIMOS**

Presupuesto de Ejecución Material	8040.94 €
Gastos Generales (13%)	1045.32 €
Beneficio Industrial (0%)	0 €
Total Ejecución por Contrata	9086.26 €

El Presupuesto de Ejecución por Contrata asciende a la expresada cantidad de **NUEVE MIL OCHENTA Y SEIS EUROS CON VENTISÉIS CÉNTIMOS**

Presupuesto de Ejecución por Contrata	9086.26 €
IVA (21%)	1908.11 €
Total Base de Licitación	10994.37 €

El presupuesto Base de Licitación asciende a la expresada cantidad de **DIEZ MIL NOVECIENTOS NOVENTA Y CUATRO EUROS CON TRIENTA Y SIETE CÉNTIMOS**

7.5 ANEXO



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

SERVICIO DE GESTIÓN DE LA I+D+i



RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+I

REVISIÓN 2018

INTRODUCCIÓN

El art. 83 de la LOU contempla la contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico por parte de los profesores universitarios. El **precio** de dichos trabajos puede fijarse libremente entre las partes, pero en todo caso debe cubrir los **gastos directos** que ocasionen los mismos. Adicionalmente, el Marco sobre ayudas estatales de investigación, desarrollo e innovación (DOUE 2014/C 198/01) establece que generalmente no existe transmisión de ayuda estatal a la empresa si el organismo de investigación recibe una **remuneración adecuada por sus servicios** (art. 2.2.1 25 y 26). Entendiéndose como remuneración adecuada:

- a) si el organismo de investigación presta su servicio de investigación o realizan investigación bajo contrato a precios de mercado, o
- b) cuando no hay un precio de mercado, el organismo de investigación presta su servicio de investigación a un precio que refleje la totalidad de los costes del servicio y generalmente incluya un margen establecido por referencia a los habitualmente aplicados por empresas dedicadas al sector del servicio en cuestión, o sea el resultado de negociaciones en pie de igualdad en las que el organismo de investigación negocie para obtener el máximo beneficio económico en el momento en que se suscribe el contrato y cubra al menos sus costes marginales.

La fijación del precio de los trabajos está siempre condicionada por el valor que el mercado asigna a los mismos, que puede resultar diferente según se trate de uno u otro sector industrial o según se trate de una actividad corta de un análisis de laboratorio, una consultoría técnica, un trabajo de I+D, etc. También puede estar condicionada por estrategias de comercialización (atracción de nuevas actividades, fidelización, etc.). En este sentido, el precio puede ser diferente al del **presupuesto** del trabajo. El presente documento atiende solamente a criterios de cálculo de presupuesto, para el cual se recomienda que deben repercutirse todos los **costes íntegros** que el mismo tenga. Cuando estos trabajos estén subvencionados por alguna entidad, estarán, además, sujetos a la definición de costes y métodos de cálculo establecidos en las bases de las ayudas y habrá que elaborar el presupuesto siguiendo sus indicaciones.

De acuerdo con su Carta de Servicios, el SGI presta asesoramiento al PDI en la elaboración de propuestas y negociación de contratos art. 83. Con el objetivo de prestar apoyo en la elaboración de presupuestos de los mismos, a continuación se exponen recomendaciones para la anualidad 2018, contruidos bajo el principio de que el **presupuesto refleje el coste real de los trabajos**. Los presentes criterios se establecen con carácter orientativo y como ayuda a la fijación del precio de los trabajos, que finalmente podría resultar diferente al calculado en el presupuesto conformado con arreglo a los criterios que se exponen.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

SERVICIO DE GESTIÓN DE LA I+D+i



La elaboración del presente documento se basa en información de costes incurridos en el año anterior y, por lo tanto, hay estimaciones basadas en proyecciones.

CONCEPTOS DE COSTES

En la elaboración del presupuesto se deben tener en cuenta los siguientes conceptos:

1. Personal
2. Material inventariable
3. Material fungible
4. Dietas y viajes
5. Subcontratación
6. Otros gastos
7. Costes Indirectos

1. Costes de Personal

Criterios con carácter general

El presupuesto del personal de plantilla de la UPV participante en el proyecto se elaborará de la forma siguiente:

$$\text{Coste (€)} = \text{Ch} \times \text{Dh}$$

Siendo:

Ch = Coste horario (€)

Dh = Dedicación en horas

El coste horario puede referirse a las categorías laborales de la UPV (CU, TU, Ayudante, etc.). Sin embargo, puede resultar más adaptado a un mercado profesional de servicios de I+D referir las categorías a la función de cada participante en la ejecución de los trabajos (responsable, investigador/experto, técnico de apoyo, etc.). En la Tabla 1 del Anexo se publican las tarifas recomendadas por el CTT bajo ambos criterios.

En proyectos de duración superior a un año, el coste se incrementará en un 2,5% anual a partir del 2º año, que compense la inflación previsible. Como criterio general, el coste horario de personal de administración y servicios no es un gasto directo y queda englobado en los costes indirectos (el *overhead*) cargados al proyecto.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

SERVICIO DE GESTIÓN DE LA I+D+i



En el caso de personal a contratar temporalmente, el coste presupuestable viene indicado en la Tabla 2 del Anexo, con un intervalo entre coste mínimo y máximo, a fijar por el responsable del trabajo. Este rango permite adaptar el coste del recurso a las características del perfil funcional o profesional de la persona a incorporar o el valor de dicho recurso en el mercado. El Servicio de RRHH de la UPV facilita en la herramienta [VERD](#) de la Intranet UPV un simulador de cálculo del coste de contratación.

En el caso de becas de colaboración para estudiantes, se atenderá a lo dispuesto en el [Reglamento de Prácticas en Empresas e Instituciones de los Estudiantes de la UPV](#) y la Normativa Reguladora de las becas y ayudas para actividades de I+D+i de la UPV.

Consideraciones en la elaboración de presupuesto para Acciones subvencionadas

El presupuesto de personal de plantilla en acciones financiadas con subvenciones de administraciones públicas está sujeto a que sea un gasto elegible y a las indicaciones de presupuestación que se fijan en cada subvención. **El SGI proporcionará información específica en cada uno de estos programas.**

2. Material inventariable

Se presupuestará la amortización de los equipos que deban ser comprados específicamente para el proyecto objeto de presupuesto (la amortización del resto de equipos que se utilicen queda cubierta por el overhead). La amortización de los equipos se calculará de la forma:

$$(A/B) \times C \times D$$

donde:

A= número de meses que el equipo se va usar en el proyecto, después de la fecha de compra

B= periodo de amortización, que varía según la naturaleza del bien:



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



SERVICIO DE GESTIÓN DE LA I+D+i

Clasificación económica del gasto		Amortización (años)
68358	Adquisición de equipos para procesos de información	6
68359	Adquisición de aplicaciones informáticas	6
68360	Adquisición de maquinaria	12
68361	Adquisición de instalaciones técnicas	12
68362	Adquisición de útiles y herramientas	12
68363	Adquisición de otro inmovilizado material	12
68364	Adquisición de equipos didácticos y de investigación	10

C= coste del equipo

D= porcentaje de uso del equipo en el proyecto

Los equipos alquilados deberán cargarse en la partida de fungible o en otros gastos.

3. Material Fungible

Este concepto cubre el material fungible y aparatos de vida útil baja que vayan a ser empleados en la realización de los trabajos. Debe entenderse igualmente como material fungible todo material utilizado en la construcción de un prototipo, aunque individualmente pudiera ser considerado material inventariable. Esta situación habrá de ser indicada a los servicios económicos de la UPV en el momento de tramitar la compra, con objeto de que no se inventaríe dicho material sino el prototipo que se construya. El presupuesto del material fungible debe cubrir su valor de adquisición.

4. Dietas y viajes

Se presupuestará el gasto en dietas y viajes de acuerdo con las normas habituales de gasto de la UPV.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

SERVICIO DE GESTIÓN DE LA I+D+i



5. Subcontratación

Este concepto cubrirá los gastos de las actividades del proyecto que se externalicen fuera de la UPV y que estén directamente relacionadas con el objeto científico o técnico de los trabajos (como AAPP nos aplica la Ley de Contratos del Sector Público). Igualmente, cubrirá los gastos de alquiler de equipos en los casos en que no estén identificados como “otros gastos”.

6. Otros gastos

En este concepto se incluirán gastos que deban ser diferenciados en el proyecto por su carácter singular.

6. Costes indirectos

Los Costes Indirectos (*Overheads*) representan aquellos gastos que no se pueden repercutir directamente en el proyecto, pero que están ligados a actividades del proyecto o de la universidad, de las cuales el proyecto se beneficia. Incluyen gastos de administración y gasto corriente de las diferentes unidades estructurales (sede central, centros docentes, departamentos, institutos y servicios).

La mayor parte de los organismos públicos que financian I+D contemplan costes indirectos y establecen criterios para su estimación, si bien no siguen un criterio único ni uniforme. Pero en todos los casos, dicha estimación se basa en gasto ejecutado y contabilizado, por lo que sólo es posible fijarlos para ejercicios cerrados. Con carácter general, el SGI recomienda aplicar costes indirectos de un 25% de todos los costes directos, según el artículo 9 del [Reglamento regulador de la gestión de las actividades de investigación, desarrollo, transferencia de tecnología y formación no reglada en la UPV](#). Se utilizarán los datos del último ejercicio disponible.

De acuerdo con dichos criterios, el Anexo recoge el importe, en euros/hora, a aplicar sobre el coste hora de personal directo.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



SERVICIO DE GESTIÓN DE LA I+D+i

COSTES INDICATIVOS DE PERSONAL EN PROYECTOS Y CONVENIOS Y CONTRATOS.

EJERCICIO 2017

TABLA 1. TARIFAS 2017 RECOMENDADAS PARA PERSONAL DE PLANTILLA¹

CATEGORIA PLANTILLA UPV	CATEGORÍA EN LA ACTIVIDAD	Horas/año facturables ²	Coste directo por hora ³
Catedrático/a de Universidad	Responsable	1.650	51,4
Titular de Universidad	Experto	1.650	39,0
Prof. Contratado Doctor		1.650	37,5
Ayudante Doctor	Técnico	1.650	23,8
Ayudante		1.650	21,6
Catedrático/a de Escuela Universitaria		1.650	38,3
Titular de Escuela Universitaria		1.650	31,4
Profesor Colaborador		1.650	33,4
PAS GRUPO A.1		1.760	31,1
PAS GRUPO A.2		1.760	24,1
PAS GRUPO C	Auxiliar	1.760	18,1
PAS GRUPO D		1.760	16,2

TABLA 2. TARIFAS 2016 RECOMENDADAS PARA PERSONAL EVENTUAL

CATEGORIA	Retribución anual bruta		Coste anual con S.S. (32,1%) e indemnización (3,04%).		Coste horario (incluido S.S.)	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Doctor contratado	15.839,04	40.956,86	21.404,88	55.349,10	12,16	31,45
Investigador predoctoral	15.839,04	32.540,48	21.404,88	43.975,20	12,16	24,99
Titulado superior	15.839,04	32.540,48	21.404,88	43.975,20	12,16	24,99
Titulado medio	13.695,64	26.032,44	18.508,29	35.180,24	10,52	19,99
Especialista técnico (C19)		21.846,58		29.523,47		16,77
Especialista técnico (C16)		20.396,60		27.563,97		15,66



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



SERVICIO DE GESTIÓN DE LA I+D+i

- 1 Importes calculados como media para 2017 de coste en cada categoría, incluyendo todos los conceptos salariales y sociales, y aplicando un aumento de 0% de subida salarial.
- 2 Cómputo de horas trabajables de acuerdo con la jornada laboral de la UPV. Incluye la dedicación a docencia, que debe descontarse para asignar dedicación a las actividades de I+D
- 3 Incluyendo costes salariales, complementos y seguridad social

Bibliografía

http://www.upv.es/entidades/VIIT/menu_urlc.html?/entidades/VIIT/info/U0735197.pdf