



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

MÁSTER UNIVERSITARIO EN SEGURIDAD INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

“APLICACIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DOTADO DE
ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADO CON BORO PARA LA
ELIMINACIÓN DEL COMPUESTO PROPRANOLOL”

PRESENTADO POR:

Carlos Núñez A.

DIRIGIDO POR:

Valentín Pérez Herranz

Emma M. Ortega Navarro

CURSO: 2017-2018

AGRADECIMIENTOS

A la vida, por darme la oportunidad de vivir este sueño que ahora se hace realidad

A la Universidad Politécnica de Valencia, por abrirme sus puertas y darme cabida
para enriquecer mi conocimiento

Al Profesor Valentín Pérez Herranz, por su paciencia y siempre buena disposición
para compartir su conocimiento y experiencia

A mi familia, mis padres y hermanos que me han apoyado desde lejos, más aún en
mis momentos de flaqueza

A mis amigos, a todos

¡Gracias Totales!

Resumen

En el presente Trabajo de Fin de Máster (TFM) se estudió la degradación electroquímica del compuesto propranolol hidrocloreto comercial ACCORD^(R) de 40mg con una concentración 100mg L^{-1} (C_0) separada por filtración de los excipientes insolubles y sometida a oxidación electroquímica a varias intensidades de corriente (I) de 0.5; 1; 2 y 4A en un reactor de electrodos planos paralelos de 100cm^2 de área bruta y 74cm^2 de área efectiva (A_e) cuyo cátodo es de acero inoxidable y su ánodo es de diamante dopado con boro (BDD); además, el reactor está acoplado a un tanque de almacenamiento de un litro de capacidad. Como la conductividad de la solución preparada de propranolol 100mg L^{-1} fue de $37.3\mu\text{S cm}^{-1}$ se añadió sulfato de sodio anhidro en concentraciones de 2; 4 y 8g L^{-1} que cumple la función de electrolito soporte y aumenta la conductividad del sistema.

Durante un tiempo de tratamiento (t) de 240 minutos se evaluaron parámetros como la concentración remanente de propranolol ($C_e(t)$), el pH, la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico total (COT) y la conversión del sistema (X) y como éstos se ven afectados por la variación de la intensidad de corriente, concentración de electrolito soporte, el caudal del sistema (10 ; 60 y 100L h^{-1}) y la aplicación de una membrana catiónica.

Se tomó 20mL de muestra cada 15 minutos durante la primera hora y cada 30 minutos hasta finalizar los 240 minutos y se determinó que la concentración inicial de propranolol con la que arrancó el tratamiento fue entre 89 - 94mg L^{-1} mediante una comparación con una curva patrón de propranolol, ambas medidas por espectrofotometría UV-vis; la DQO del sistema osciló entre 400 - 530mg L^{-1} , el pH fue de alrededor de 4 y el COT fue de 200mg L^{-1} . Por otra parte, al final del tratamiento, cada uno de estos parámetros dependió de las condiciones a las que se sometió el sistema, es así que la concentración de propranolol fue de 46.7mg L^{-1} para 0.5A y 0.8mg L^{-1} para 4A, la DQO osciló entre 135mg L^{-1} a 0.5A y 25.9mg L^{-1} a 4A y el pH disminuyó hasta valores próximos a 2, con la excepción de que subió drásticamente hasta un valor de 10 a 4A, por lo que se sugirió utilizar una membrana catiónica; para todos estos valores se trabajó a un caudal de 60Lh^{-1} .

La evolución del COT dependió en mayor proporción del caudal aplicado, así como también de la intensidad, y se obtuvo para 0.5A (138.2mg L^{-1} a 10L h^{-1} y 80.15mg L^{-1} a 100L h^{-1}) y para 4A (20.25mg L^{-1} a 10L h^{-1} y 18.12mg L^{-1} a 100L h^{-1}).

Por último, la conversión del sistema fue completa para 4A (alrededor de 90 minutos) y 2A (a 240 minutos) e incompleta para 1A (alrededor de 0.9) y 0.5A (alrededor de 0.5) al término del tratamiento.

Palabras clave

Procesos electroquímicos de oxidación avanzada, Electrodos de diamante dopados con boro, Propranolol, Contaminantes emergentes.

Abstract

This Final Master Work studied electrochemical degradation of propranolol hydrochloride ACCORD^(R) compound of 40 mg with a 100 mg L⁻¹ (C_0) solution was separated by filtration from its insoluble excipients and subjected to electrochemical oxidation with several current intensities (I) of 0.5; 1; 2 and 4A in a parallel flat electrode reactor with 74cm² effective area (A_e) whose cathode is stainless steel and its anode is boron doped diamond (BDD); In addition, the reactor is coupled to a one-liter storage tank. As the conductivity of the prepared solution of propranolol 100 mg L⁻¹ was 37.3 μ S cm⁻¹, anhydrous sodium sulfate was added at concentrations of 2; 4 and 8g L⁻¹ which fulfills the function of supporting electrolyte and increases the conductivity of the system.

During treatment time (t) of 240 minutes, parameters of the propranolol retention concentration ($C_e(t)$), pH, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and conversion of the system (X) were measured and how they are affected by the variation of current, support electrolyte concentration, system flow (10; 60 and 100L h⁻¹) and the application of a cationic membrane.

20mL of treated sample was taken every 15 minutes during the first hour and every 30 minutes until the end of 240 minutes. The initial concentration of propranolol with which the treatment started was between 89-94mg L⁻¹ by a comparison with a curve propranolol standard, both measured by UV-vis spectrophotometry; the COD of the system ranged from 400-530mg L⁻¹, the pH was around 4 and the TOC was 200mg L⁻¹. On the other hand, at the end of the treatment, each of these parameters depended on the conditions under which the system was submitted, so the propranolol concentration was 46.7mg L⁻¹ for 0.5A and 0.8mg L⁻¹ for 4A, the COD ranged from 135mg L⁻¹ to 0.5A and 25.9mg L⁻¹ to 4A and the pH decreased to values close to 2, with the exception that it rose drastically to a value of 10 to 4A, suggested using a cationic membrane; for all these values, a flow rate of 60Lh⁻¹ was used.

The evolution of TOC depended on a greater proportion of the flow rate, as well as the intensity, and was obtained for 0.5A (138.2mg L⁻¹ to 10L h⁻¹ and 80.15mg L⁻¹ to 100L h⁻¹) and for 4A (20.25 mg L⁻¹ to 10L h⁻¹ and 18.12 mg L⁻¹ to 100L h⁻¹).

Keywords

Advanced Electrochemical Oxidation Process, Boron Doped Diamond, Propranolol, Emerging contaminants

Contenido

CAPÍTULO 1	1
Objetivos	1
1 Introducción	2
1.1 Contaminantes	2
1.2 Contaminantes emergentes.....	2
1.3 Contaminantes emergentes. Medicamentos.....	3
1.4 Métodos de depuración.....	3
1.5 Oxidación electroquímica.....	4
1.6 Propranolol.....	5
1.7 Electroquímica.....	6
1.8 Transferencia de materia	7
1.8.1 Técnica de la intensidad de corriente límite. Fundamento	7
1.9 Reactores electroquímicos.....	8
1.9.1 Modelización matemática del reactor	8
1.10 Electroodos.....	12
1.10.1 Electrodo BDD	13
1.11 Separadores	13
1.12 Rendimiento farádico.....	13
CAPÍTULO 2	15
2 Metodología y procedimiento experimental:	15
2.1 Materiales	15
2.2 Reactivos	15
2.3 Descripción de equipos	15
2.4 Preparación de disoluciones	19
2.5 Determinación del coeficiente de transferencia de materia	19
2.6 Tratamiento electroquímico	20
2.7 Medición del pH de la muestra tratada	20
2.8 Cuantificación concentración final después del tratamiento	20
2.9 Cuantificación de DQO de las muestras tratadas.....	21
2.10 Cuantificación de carbono orgánico total	21
2.11 Mecanismo de oxidación del propranolol.....	21
CAPÍTULO 3	22
3 Análisis y discusión de resultados	22
3.1 Determinación del coeficiente de transferencia de materia	22
3.2 Curva de calibración de soluciones patrón	24

3.3	Cuantificación concentración final después del tratamiento	26
3.4	Tratamiento electroquímico	27
3.5	Efecto de la intensidad de corriente aplicada.....	28
3.5.1	En la concentración de propranolol	28
3.5.2	En la demanda química de oxígeno	32
3.5.3	En el carbono orgánico total	34
3.5.4	En el rendimiento farádico.....	36
3.5.5	En el potencial del sistema.....	39
3.5.6	En el pH del sistema	40
3.5.7	En la conversión del sistema	41
3.6	Efecto de la concentración de electrolito soporte.....	41
3.6.1	En la concentración de propranolol	42
3.6.2	En la demanda química de oxígeno	42
3.6.3	En el carbono orgánico total	43
3.6.4	En la conversión del sistema	44
3.7	Efecto del caudal de tratamiento.....	44
3.7.1	En la concentración de propranolol	44
3.7.2	En el carbono orgánico total:	46
3.7.3	En la conversión del sistema	46
3.8	Efecto del uso de una membrana catiónica.....	47
3.8.1	En la concentración de propranolol	47
3.8.2	En la conversión del sistema	48
3.9	Evaluación global de los tratamientos	48
3.10	Comparación de coeficientes de transferencia de materia a diferentes caudales.....	50
3.11	Comparación de los rendimientos farádicos calculados.....	51
CAPÍTULO 4	52
4	Conclusiones.....	52
5	Referencias.....	53

Contenido de figuras

Figura 1. Estructura molecular del propranolol hidrocloreto mostrando todos sus grupos funcionales, su peso molecular es de $295.45 \text{ g mol}^{-1}$	5
Figura 2. Modelo de un reactor de flujo de pistón con de tanque de almacenamiento	9
Figura 3. Esquema básico del sistema de tratamiento de propranolol para un reactor de electrodos planos acoplado a un tanque de almacenamiento	16
Figura 4. Sistema de tratamiento electroquímico de propranolol	17
Figura 5. Digestor DQO ECOS	17
Figura 6. Fuente de alimentación de corriente continua JEULIN EVOLUTION R30, 220-240V y dos multímetros	18
Figura 7. Reactor de electrodos planos paralelos	18
Figura 8. Analizador de carbono orgánico total (SHIMADZU TOC-L)	19
Figura 9. Gráfica de intensidad de corriente en función de un barrido de potencial eléctrico para determinar el coeficiente de transferencia de materia.....	22
Figura 10. Corriente del sistema en función del potencial aplicado a un caudal 10L/h que muestra el punto donde está la intensidad límite.	23
Figura 11. Espectro UV-vis del propranolol patrón donde se observan 4 picos de absorción a 215; 289; 305 y 319nm.	25
Figura 12. Curva patrón Propranolol 215nm.....	25
Figura 13. Curva patrón Propranolol 289nm.....	25
Figura 14. Curva patrón Propranolol 305nm.....	25
Figura 15. Curva patrón Propranolol 319nm.....	25
Figura 16. Espectro UV-vis de propranolol 100mg/L tratado con régimen galvanostático a 0.5A y 2g/L de sulfato de sodio.....	26
Figura 17. Espectro UV-vis de propranolol 100mg/L tratado en régimen galvanostático a 4A y 8g/L de sulfato de sodio.....	27
Figura 18. Evolución general de la concentración de propranolol en todas las intensidades de corriente utilizadas en los tratamientos a 60L/h y concentraciones de electrolito soporte diferentes.	28
Figura 19. Ajuste de las curvas para la variación de concentración con la intensidad de corriente	29
Figura 20. Evolución general de la DQO a diferentes intensidades de corriente en el tratamiento a 60L/h y concentraciones de electrolito soporte diferentes	33
Figura 21. Ajuste de las curvas de la variación de la DQO con la intensidad de corriente	33
Figura 22. influencia de la intensidad de corriente en la eliminación de COT a 0.5A y 4A a caudal fijo.	35
Figura 23. Representación gráfica del rendimiento farádico en función de la concentración medida de propranolol en solución a diferente intensidad de corriente y 2 g L^{-1} de electrolito soporte.	37
Figura 24. Representación gráfica del rendimiento farádico en función de la DQO resultante de las soluciones a diferentes intensidades de corriente y 2 g L^{-1} de electrolito soporte.	39
Figura 25. Evolución del potencial de celda a diferentes intensidades de corriente a 2g/L de electrolito de soporte.....	39
Figura 26. Evolución del pH de la solución frente al tiempo a intensidades de corriente diferentes a 2g/L de electrolito soporte.....	40
Figura 27. Evolución del pH de la disolución a 4A (8g/L de electrolito soporte)	40
Figura 28. Variación de la conversión del sistema a 60L/h con diferente intensidad de corriente.	41
Figura 29. Evolución de la concentración de propranolol en función del electrolito soporte a 60L/h	42
Figura 30. Evolución de la DQO a diferentes concentraciones de electrolito soporte a 2A y 60L/h	43
Figura 31. Influencia del caudal en la concentración de propranolol 4A (8g/L electrolito soporte; Membrana)	44
Figura 32. Influencia del caudal en la concentración de propranolol a 0.5A (2g/L de electrolito soporte) .	44
Figura 33. Ajuste de la variación de la concentración con los caudales a 4A	45
Figura 34. Influencia del caudal en la evolución del COT a 4A; 8g/L electrolito soporte	46

Figura 35. Influencia del caudal en la evolución del COT a 0.5A; 2g/L electrolito soporte	46
Figura 36. Evolución de la conversión del sistema en función del caudal de tratamiento	46
Figura 37. Evolución de la concentración con el uso de una membrana catiónica como separador	47
Figura 38. Comparación de la velocidad de degradación de COT y la concentración de propranolol a 4A; 8g/L y 10L/h	48
Figura 39. Comparación de todos los parámetros analizados en el tratamiento de propranolol a 4A.....	48
Figura 40. Comparación de todos los parámetros analizados en el tratamiento a 2A.....	49
Figura 41. Comparación de todos los parámetros medidos a 0.5A y 1A.....	50

Contenido de tablas

Tabla 1. Composición de los comprimidos comerciales de propranolol.....	5
Tabla 2. Coeficientes de transferencia de materia a diferentes caudales	23
Tabla 3. Concentración experimental de propranolol comercial diluido	26
Tabla 4. Rendimiento farádico calculado a partir de los ajustes de las curvas de concentración de propranolol	31
Tabla 5. Coeficientes de transferencia de materia a intensidades diferentes a 60L/h	32
Tabla 6. Resultados de la medición de COT para las muestras tratadas a 240min y de la solución madre de propranolol comercial.....	34
Tabla 7. Coeficiente de transferencia de materia para el COT a 4A y 60L/h	36
Tabla 8. Efecto de la variación del electrolito soporte sobre el COT a intensidad constante de 2A	43
Tabla 9. Coeficientes de transferencia de materia a diferentes caudales a 4A.....	45
Tabla 10. Comparación del COT con el uso y no uso de una membrana catiónica a 4A.....	47
Tabla 11. Comparación de los coeficientes de transferencia de materia obtenidos experimentalmente con propranolol con los obtenidos para ferrocianuro.....	50
Tabla 12. Comparación de rendimientos farádicos obtenidos experimentalmente de dos formas diferentes.....	51

CAPÍTULO 1

Objetivos

El presente trabajo tiene por objetivo caracterizar el comportamiento de la molécula propranolol hidrocloreto de uso comercial frente a la oxidación electroquímica utilizando un reactor electroquímico de electrodos planos paralelos con un ánodo BDD y un cátodo de acero inoxidable.

Se pretende evaluar el grado de oxidación de la molécula propranolol hidrocloreto comercial en el tiempo de tratamiento mediante la medición de la demanda química de oxígeno; así como también cuantificará y evaluará el rendimiento eléctrico, el pH y el grado de conversión del sistema en función de la intensidad de corriente aplicada, la concentración de electrolito soporte, el caudal de tratamiento y membrana catiónica.

El presente estudio pretende contribuir a dar una solución al problema de los medicamentos considerados contaminantes emergentes, en especial nuestro medicamento en estudio, porque la propuesta del tratamiento electroquímico es implementarlo como parte del proceso secundario para tratar el efluente en plantas de tratamiento de aguas residuales por tecnología de nanofiltración ya que de esta manera se logra concentrar los contaminantes y se trata el rechazo de este proceso.

Este estudio también caracterizará el reactor electroquímico utilizado mediante la determinación del coeficiente de transferencia de materia mediante medición con ferrocianuro.

1 Introducción

1.1 Contaminantes

La actividad antropogénica en el mundo es cada vez mayor debido al incremento acelerado de la población que demanda un mayor uso de alimentos, medicinas, maquinaria y en general, materiales de todo tipo y para todas las aplicaciones. Ésta demanda exige que se produzcan más y mejores productos para solventar tales necesidades y para lograr este objetivo; la industria ha sido capaz de solventar tales necesidades en la mayoría de los casos. La solución en el campo industrial ha tenido repercusiones buenas y malas ya que muy a menudo implica que se desarrollen nuevas tecnologías en las que necesariamente se usan sustancias y gran parte de las cuales no son inocuas para el medio que les rodea.

Pero no solamente el sector industrial es un gran contaminante, sino que gran parte de la contaminación proviene de actividades humanas en la vida diaria ya que, si bien es cierto, una persona puede contaminar muy poco en relación a una escala industrial, existen 6 mil millones de personas, lo cual supera de sobremanera la contaminación industrial.

En general, un contaminante tiene múltiple naturaleza y origen, pero todos aquellos acaban dispersos en el ambiente de una u otra forma (agua, suelo, aire) y la mayor parte del tiempo en grandes cantidades como los residuos sólidos urbanos, las sustancias químicas de uso doméstico e industrial, las aguas residuales que contienen alta carga contaminante, etc.

Un gran problema son las aguas residuales en general, ya que son capaces de arrastrar y disolver gran cantidad de sustancias químicas (algunas muy tóxicas para el ambiente y la salud) y ser el medio adecuado para llevar a cabo múltiples reacciones químicas y bioquímicas que no se pueden controlar.

1.2 Contaminantes emergentes

Lamentablemente, gran parte de las sustancias que están presentes en las aguas residuales son tóxicas en mayor o menor grado y muy persistentes en el ambiente, altamente reactivas y/o forman compuestos más tóxicos al combinarse con otras sustancias; estamos hablando de metales pesados, pesticidas, colorantes, bifenilos policlorados (PCB's), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), solventes, etc., de los cuales sabemos de su existencia y peligrosidad desde hace mucho tiempo.

En los tiempos actuales ha aumentado la preocupación por la contaminación asociada al uso de medicamentos humanos y veterinarios, productos de cuidado personal, nanomateriales, pinturas y esto se refleja en el incremento de los estudios científicos que afrontan estos temas en el periodo 2003-2009 (A. Boxall, 2012).

A esta clase de contaminantes que es relativamente nueva se la ha llamado *contaminantes emergentes* y aunque no existe hasta la fecha una definición clara de lo que son, se han hecho varias definiciones por parte de importantes organismos como EU NORMAN network¹ que la define como: "*Sustancias que han sido detectadas en el ambiente, pero las cuales no están*

¹ Esta organización empezó sus actividades en el 2005 con el apoyo económico de la Comisión Europea. A partir del 2009 empieza a ser una red autosustentable de laboratorios de referencia, centros de investigación y organizaciones relacionadas para el monitoreo y bio-monitoreo de sustancias ambientales emergentes, para más información visitar (<http://www.norman-network.net/?q=NORMAN%20Network>)

incluidas actualmente en un programa de monitoreo a nivel de la Unión Europea y cuyo destino, comportamiento y efectos de eco-toxicidad no son comprendidos” (NORMAN Network, 2016).

Otra definición por parte de Consortium for Research and Education on Emerging Contaminants es *“Aquellos químicos que recientemente se ha demostrado que aparecen ampliamente en fuentes de agua e identificados como un riesgo para el ambiente y la salud pública y aun no existen datos certeros para determinar aquel riesgo” (A. Boxall, 2012)*

1.3 Contaminantes emergentes. Medicamentos

Los efectos sobre la salud del uso de medicamentos en humanos y animales son ampliamente conocidos, pero el impacto potencial en el ambiente de la fabricación y uso de los mismos es desconocido y solo recientemente ha empezado a ser un tema de interés. Un amplio rango de medicinas, que incluye antibióticos, estatinas o citotoxinas para tratar el cáncer son producidas a razón de miles de toneladas cada año y es difícil estimar la cantidad de medicinas humanas que se usan. De la misma manera, se utilizan medicinas veterinarias como antibacteriales, fungicidas y antiparasitarios en la acuicultura y agricultura que van directamente a suelos y aguas superficiales y no como los medicamentos humanos que generalmente pasan por una planta de tratamiento de aguas residuales.

Además, existen múltiples clases de medicamentos que se administran a los humanos, tales como antibióticos, analgésicos, antiácidos, antianginales, antihipertensivos, antidepresivos, antidiabéticos, antipiréticos, antiinflamatorios, antisépticos, bloqueadores beta, broncodilatadores, anticonceptivos, ectoparasitarios, estimulantes, medios de contraste, entre otros.

De hecho, las principales vías de eliminación son a través del aparato excretor humano y se ha estimado que los fármacos que se eliminan en las heces (los valores en paréntesis son las desviaciones estándar estimadas) son 22%(±25%) y en la orina son del 70%(±35%) y de este porcentaje el 49%(±37%) se elimina en forma de metabolitos en la orina y el 3% (±7%) como metabolitos en las heces según un estudio realizado para un grupo de 42 sustancias que al excretarse mantienen su toxicidad casi intacta y la fracción restante de medicamentos no se ha metabolizado y se elimina tal y como se administró (Lienert, Güdel, & Escher, 2007). En nuestro caso tomaremos a la molécula en estudio como un desecho no metabolizado que se va a tratar electroquímicamente.

Los medicamentos son moléculas muy activas que se han diseñado para actuar en receptores humanos y animales pero eso no excluye al resto de formas de vida y que los efectos en estos organismos no puedan ser detectados con nuestros sistemas de medición ya que los cambios que se pueden generar son muy difíciles de observar (A. B. a. Boxall, 2004) y que las concentraciones a las que se encuentran en el ambiente son mucho menores a $1\mu\text{g/L}$.

En los tiempos actuales se ha tomado muy en serio esta problemática y las formas de solución son múltiples, aunque no todas resultan económicas y se tendrá que seguir trabajando en estos aspectos. Estamos hablando de las técnicas que se aplican para el tratamiento de efluentes y suelos contaminados.

1.4 Métodos de depuración

Es bien sabido que las técnicas de depuración biológica son las más económicas de todas las actuales, son capaces de degradar múltiples contaminantes “tradicionales” cuya concentración y/o efecto es medible fácilmente, tales como aceites y grasas, sólidos suspendidos, metales pesados, etc.; pero los contaminantes emergentes casi siempre escapan a este tipo de

tratamientos, de hecho, a pesar de encontrarse a bajas concentraciones causan efectos irreparables en los sistemas de tratamiento biológico, como es el caso de los medicamentos presentes en aguas residuales que llegan a una depuradora, mismos que causan efectos de resistencia bacteriana.

Éstos efectos preocupantes han provocado la creación y desarrollo de nuevos métodos de tratamiento específico para eliminar estas sustancias, es así que nacen los *procesos de oxidación avanzada (POAs)* que se encargan de transformar o eliminar completamente estas especies, ya sea mediante la formación *in-situ* de especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo por adición de peróxido de hidrógeno u ozono, o por aplicación de electricidad; entre ellos podemos citar:

- Procesos Fenton: son los más estudiados y se fundamentan en la formación *in-situ* del radical hidroxilo por adición de peróxido de hidrógeno en presencia de iones hierro (II); son muy efectivos pero su comportamiento depende del pH del sistema. A pesar de esto existen muchas variaciones de este proceso y cada una es mejor respecto de otra.
- Ozonización: es uno de los más caros, pero uno de los más efectivos; se fundamenta en la acción oxidante del ozono para degradar casi cualquier sustancia con la que pueda reaccionar.
- Oxidación electroquímica: su fundamento es la aplicación de una corriente eléctrica a un sistema que contenga el o los contaminantes para lograr su oxidación; de hecho, este tipo de tratamiento es una tecnología efectiva para eliminar sustancias orgánicas por medio de la formación de radicales hidroxilo (Recio et al., 2011).

En general, la mezcla de técnicas de oxidación, tanto tradicionales como avanzadas genera un alto rendimiento en la eliminación de contaminantes, pero la aplicación y/o reemplazo de la tecnología existente por una nueva basada en los POAs, no es prometedora desde el punto de vista económico. En función de este criterio, se buscará la forma de combinar los procesos de una manera en la que sean conceptualmente factibles siempre que sustenten en su diseño y proceso de optimización inteligentes (Dewil, Mantzavinos, Poullos, & Rodrigo, 2017).

1.5 Oxidación electroquímica

Es una técnica relativamente nueva ya que solamente en las dos últimas décadas ha tomado fuerza el campo de la remediación ambiental por vía electroquímica (Cañizares, Fernández, Natividad, & Rodrigo, 2014).

Quizá la oxidación electroquímica es una de las técnicas más importantes desarrolladas y la más prometedora ya que funciona bastante bien en la degradación de muchos compuestos de uso industrial, urbano y agrícola (Recio et al., 2011), así que puede ser empleada en el tratamiento de efluentes industriales por eliminación de carga orgánica mediante la oxidación directa de los compuestos orgánicos sobre una superficie que funciona como electrodo y la eficacia de éstos está muy influenciada por la composición del agua a tratar en cuanto al tipo de compuesto orgánico y su concentración, pH, conductividad de la mezcla, así como de las condiciones a las que se realiza el proceso como la temperatura o densidad de corriente (Cañizares, Sáez, Lobato, & Rodrigo, 2006).

1.6 Propranolol

Es un medicamento sólido cuya molécula es un hidrocloreto estable (Figura 1) de acción no selectiva, perteneciente al grupo de los *bloqueadores adrenérgicos tipo beta*², cuya acción se centra en inhibir la respuesta a los *estímulos adrenérgicos*³ en el miocardio y en el músculo liso bronquial (Zhao & Singh, 1999). Ampliamente usado en el tratamiento de la hipertensión y mucho otros desórdenes cardiovasculares como ritmo cardíaco irregular, angina de pecho; para mejorar la supervivencia después de un infarto; también se lo usa para tratar migraña, ciertos tipos de temblores. Tiene una vida media de 4 a 5 horas en el organismo.

Puede administrarse comúnmente por vía oral, también rectal o transdérmica, pero puede presentar efectos secundarios como cansancio, mareo, aturdimiento, diarrea o estreñimiento y en casos más graves dificultad de respiración, sarpullido, ampollas, picazón, aumento de peso, ritmo cardíaco irregular, dolor de cabeza, alucinaciones, debilidad muscular, sudoración, hipoglucemia, convulsiones o dolor en las articulaciones.

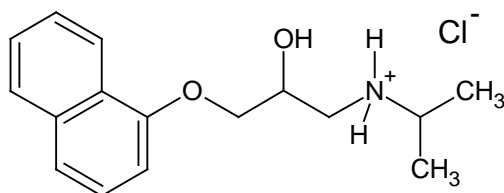


Figura 1. Estructura molecular del propranolol hidrocloreto mostrando todos sus grupos funcionales, su peso molecular es de $295.45 \text{ g mol}^{-1}$

La molécula es del tipo aromático, posee un carbono quiral que hace que se presenten 2 estereoisómeros (R-propranolol y S-propranolol); soluble en agua gracias a que es un clorhidrato cuya fórmula global es



La Tabla 1 muestra la composición de cada comprimido comercial en 40mg de propranolol

Tabla 1. Composición de los comprimidos comerciales de propranolol

Comprimido	Película cubierta
Almidón de maíz	Hipromelosa (E464)
Lactosa monohidrato	Celulosa microcristalina (E460)
Celulosa microcristalina (E460)	Monoglicéridos y diglicéridos acetilados
Estearato de magnesio (E572)	Dióxido de titanio (E171)

Tabla extraída de (Accord, n.d.)

En un estudio publicado por (Ternes, 1998) se evidencia que hasta el año 1998 la concentración media de propranolol de múltiples estudios en aguas superficiales en Alemania fue de 590 ng L^{-1} y 290 ng L^{-1} en los efluentes de una planta de tratamiento en una municipalidad alemana. Con estos datos se puede tener una idea aproximada de la concentración de propranolol en el

² Se llaman así porque inhiben la respuesta a los estímulos adrenérgicos generados por el sistema nervioso simpático.

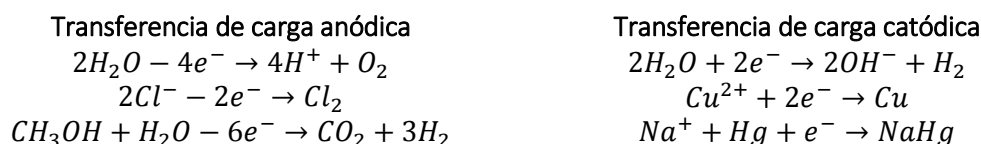
³ El sistema adrenérgico es aquel integrado por un conjunto de fibras nerviosas simpáticas, pertenecientes al sistema nervioso autónomo, que utilizan como neurotransmisor la adrenalina. Es un sistema que actúa controlando las acciones involuntarias del cuerpo, y respondiendo básicamente a los impulsos nerviosos de la médula espinal, hipotálamo y tallo cerebral.

ambiente. Sus efectos se han demostrado en la fauna de la zona donde el propranolol actúa como inductor de la enzima EROD⁴ débil en cultivos de hepatocitos in vitro de la trucha de arco iris.

Además, se trata de examinar el comportamiento del propranolol frente a las diferentes condiciones impuestas en el tratamiento y decidir cuál es la mejor opción para lograr una mejor eficacia en la eliminación de propranolol y carga contaminante que esto representa.

1.7 Electroquímica

Una reacción electroquímica es un proceso heterogéneo cuyo fin es el de transferir carga desde o hacia un electrodo, generalmente un metal, ciertos tipos de carbono o un semiconductor. Esta transferencia puede ser un proceso *anódico* o *catódico*, en el primer caso una especie que es estable químicamente es oxidada debido a la pérdida de electrones (se transfieren desde la molécula hacia el electrodo) y análogamente, un proceso catódico transfiere carga desde el electrodo hacia la especie, provocando la reducción de la misma; estos procesos son entonces interdependientes entre sí, algunos ejemplos de éstos son los siguientes.



Como son reacciones químicas, la cantidad de carga transferida en el cátodo tiene que ser igual a la del ánodo. Para mantener este equilibrio se tienen que cumplir requisitos en la celda, tales como:

- Para que ocurra la electrolisis, los electrones deben pasar a través de un circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo
- Debe existir un mecanismo de transporte de carga entre los electrodos de la celda.

Entonces, el movimiento de los iones dentro de la disolución se encarga de mantener a neutralidad del medio, así los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes se mueven hacia el cátodo en la cantidad suficiente para mantener el balance de carga.

Termodinámicamente hablando, la energía libre de Gibbs se relaciona con el potencial eléctrico según la expresión

$$\Delta G = nFU_{celda} \quad (1)$$

Donde

$$U_{celda} = E_{ánodo} - E_{cátodo} \quad (2)$$

Que indica la espontaneidad de las reacciones químicas de la celda electroquímica para el potencial que se aplica a la misma y el potencial se calcula con la ecuación de Nernst para cada electrodo

⁴ EROD: 7-etoxiresosurfin-o-detilasa, una enzima utilizada como inductor de procesos enzimáticos y si uno de los cuales se inhiben pueden significar que la EDOR disminuya ciertas enzimas a concentraciones casi letales, lo cual es de gran importancia desde el punto de vista biológico y científico (Laville, Ait-Aissa, Gomez, Casellas, & Porcher, 2004).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]} \right) \quad (3)$$

Donde $[C_{ox}]$ y $[C_{red}]$ inicialmente deben ser las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas respectivamente sobre la superficie del electrodo, pero si la transferencia de electrones es lo suficientemente rápida, se puede suponer que estos valores son los de equilibrio (Bard & Faulkner, 1980)

Potencial de celda (U)

Es la suma resultante de varias contribuciones de potenciales como se muestra en la expresión

$$U_{celda} = U^0 + \Sigma (IR) + \eta_a + |\eta_c| \quad (4)$$

Donde $U^0 = E_A^0 - E_C^0$; $|\eta_a|$ es el sobrepotencial en el ánodo; η_c es el sobrepotencial en el cátodo en valor absoluto y $\Sigma(IR)$ es la caída óhmica de la celda que resulta de la contribución de muchas fuentes como el aumento de la temperatura del sistema, el uso de separadores o activación incompleta de la superficie de electrodo.

1.8 Transferencia de materia

La transferencia de materia se puede entender como la migración de un componente en una mezcla, sea dentro de la misma fase o bien entre fases debido al desplazamiento del equilibrio; es muy importante en los procesos de reacciones químicas ya que puede dominar y controlar la velocidad con la que se llevan a cabo, sobre todo en los procesos heterogéneos sobre una superficie y su cuantificación permite dimensionar el tamaño del reactor, la inversión inicial, el tipo de infraestructura, etc. (Cañizares, García-Gómez, Fernández de Marcos, Rodrigo, & Lobato, 2006).

El método más fácil, rápido y barato es el de la determinación de la intensidad de corriente límite ya que se tiene la facilidad de controlar certeramente las fuerzas que se aplican como lo es el potencial eléctrico y la corriente se mide casi al mismo momento en el que se aplica el potencial.

1.8.1 Técnica de la intensidad de corriente límite. Fundamento

Se fundamenta en que se lleva a una reacción electroquímica a su mayor velocidad de reacción posible, donde es dominada por el transporte de masa. Por otra parte, si se habla de la velocidad de reacción r_1 está controlada solamente por la cinética de la reacción electroquímica mediante la expresión

$$r_1 = \frac{I}{A_e n F} \quad (5)$$

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

Ahora, si se toma en consideración el efecto de la transferencia de materia, la teoría indica que la velocidad de reacción tiene la expresión

$$r_2 = k A_e (C - C_e^*) \quad (6)$$

De esta expresión se puede decir que k es el coeficiente de transferencia de materia ($m \text{ s}^{-1}$), C es la concentración en el tanque (mol L^{-1}) y C_e^* es la concentración en la superficie del electrodo (mol L^{-1}). Para el caso en el que el sistema se encuentra a la intensidad de corriente límite, la

transferencia de carga es muy rápida y lo que limita la velocidad de reacción es la transferencia de materia y $C_e^* = 0$, por lo tanto

$$r_2 = kA_e C = \frac{I_{lim}}{A_e nF} \quad (7)$$

Donde

$$k = \frac{I_{lim}}{nFA_e C} \quad (8)$$

De esta manera se puede determinar el valor de k ($m\ s^{-1}$), trabajando a intensidad de corriente límite (Cañizares, García-Gómez, et al., 2006).

1.9 Reactores electroquímicos

Un reactor electroquímico es el dispositivo donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas y garantiza las condiciones que hayamos especificado para que el proceso se lleve a cabo de la mejor manera.

Existen múltiples clasificaciones de los reactores electroquímicos según su naturaleza, entre ellas, por ejemplo:

Circulación de la mezcla de reacción:

- Cerrado o discontinuo
- Abierto o continuo

Parámetros de operación

- Galvanostático (intensidad constante)
- Potenciostático (Potencial de electrodo constante)

Grado de mezcla en el interior del reactor

- De tanque agitado
- De flujo de pistón

Cada configuración de reactores posee un grado de conversión diferente, que muchas veces depende también de las especies con las que se trabaja, pero este grado de conversión también se puede aumentar gracias al acoplamiento de un tanque de almacenamiento, un sistema de recirculación directa (corriente de reciclaje, que no usa un tanque de almacenamiento) o acoplando reactores en serie para alcanzar el objetivo propuesto.

1.9.1 Modelización matemática del reactor

Para tener una idea más clara del modelo matemático que se propone, se esquematiza el tipo de modelo de reactor a realizar, que consiste en un reactor electroquímico asociado a un tanque de almacenamiento. Este tipo de configuración se utiliza cuando el volumen de disolución a tratar es muy grande, y para conseguir grados de conversión elevados se necesitaría un volumen de reactor, y por tanto una superficie de electrodo muy grande. Mediante esta configuración es posible alcanzar grados de conversión elevados recirculando la disolución durante el tiempo necesario, utilizando un reactor con un tamaño de electrodo reducido. Esta configuración es aplicable a procesos de tratamiento de aguas residuales, donde el reactor operaría asociado a un tanque a través del cual se recircularía la disolución a tratar.

Además, en este tipo de configuración, el tanque de almacenamiento se puede utilizar para realizar ajustes en la disolución, como control de pH, control de temperatura, adición de reactivos, etc. Finalmente, este tipo de configuración es aplicable cuando el volumen del reactor, V , es mucho menor que el volumen del tanque de almacenamiento, V_s . El comportamiento del reactor mencionado se aproxima en gran medida a un reactor de flujo de pistón (RFP) (Figura 2), por lo que se modelará en función de los criterios que lo rigen

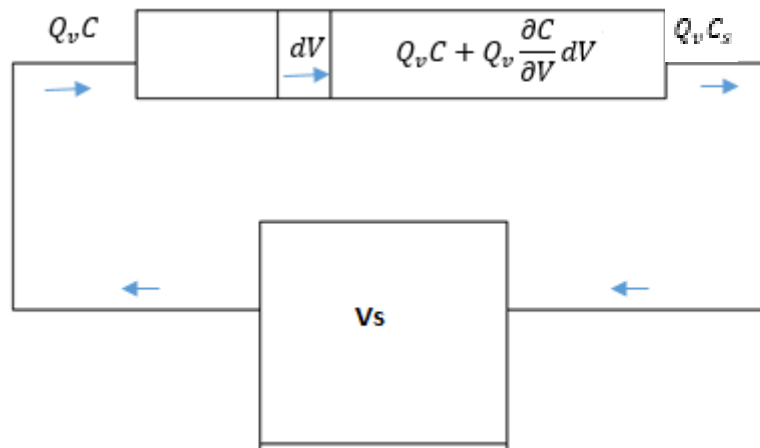


Figura 2. Modelo de un reactor de flujo de pistón con de tanque de almacenamiento

Primero, se define el balance de materia para el reactor y para el tanque de almacenamiento

$$\text{Reactor RFP} \quad dV \frac{\partial C}{\partial t} = Q_v C - \left(Q_v C + Q_v \frac{\partial C}{\partial V} dV \right) - r dA_e \quad (9)$$

$$\text{Tanque de almacenamiento} \quad V_s \frac{\partial C}{\partial t} = Q_v C_s - Q_v C \quad (10)$$

Donde se ha considerado que en el tanque de almacenamiento no tienen lugar reacciones químicas, y la única reacción es la reacción electroquímica que se produce en el reactor a una velocidad $r \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right)$.

Por tanto, para obtener la evolución de la concentración con el tiempo es necesario resolver de forma simultánea las dos ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. Sin embargo, el sistema se puede simplificar si se tiene en cuenta que el volumen del reactor electroquímico es mucho menor que el volumen del tanque de almacenamiento ($V \ll V_s$), o lo que es lo mismo, el tiempo de residencia en el reactor electroquímico es mucho menor que el tiempo de residencia en el tanque de almacenamiento, ($\tau \ll \tau_s$). Por tanto, se puede considerar que las variaciones de la concentración de reactivo entre la entrada y la salida del reactor electroquímico son mucho mayores que las variaciones de concentración dentro del tanque en el mismo tiempo. Esta simplificación equivale a que dentro del reactor:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \ll Q_v C - \left(Q_v C + Q_v \frac{\partial C}{\partial V} dV \right) \quad (11)$$

Y el balance de materia en el reactor quedaría como:

$$Q_v C - \left(Q_v C + Q_v \frac{\partial C}{\partial V} dV \right) - r dA_e = 0 \quad (12)$$

Es decir, aunque el sistema en su conjunto es un sistema cerrado que opera en estado no estacionario, se puede considerar que el reactor electroquímico opera en estado estacionario, por tanto, el balance de materia en el reactor quedaría como:

$$Q_v \frac{dC}{dV} = -r \frac{dA_e}{dV} \quad (13)$$

Donde $r = \frac{i}{nF}$; $\frac{dA_e}{dV} = a_e$ que es el área específica del electrodo.

Como $i = nFk(C - C_e^*)$ y si se trabaja a densidad de corriente límite $i = i_L = nFkC$ ya que $C_e^* = 0$ en la superficie del electrodo y reemplazando en (13) se obtiene

$$\int_{C_e}^{C_s} \frac{dC}{C} = -\frac{ka_e}{Q_v} \int_0^V dV \quad (14)$$

Resolviendo la ecuación diferencial, se obtiene la expresión que permite cuantificar la concentración de salida en función del tiempo de residencia en el reactor.

$$C_s = C_e e^{-ka_e \tau} \quad (15)$$

Donde $\tau = \frac{V}{Q_v}$ y es el tiempo de residencia en el reactor. Además, si $a_e = \frac{A_e}{V}$ el producto $a_e \tau = \frac{A_e}{Q_v}$, por lo tanto, la expresión (15) se convierte en

$$C_s = C_e e^{-k \frac{A_e}{Q_v}} \quad (16)$$

De la misma manera, la conversión se define como

$$X = 1 - \frac{C_s}{C_e} \quad (17)$$

Tomando (15) y reemplazando en (17) se obtiene la expresión para la conversión en el reactor electroquímico

$$X_r = 1 - e^{-ka_e \tau} = 1 - e^{-k \frac{A_e}{Q_v}} \quad (18)$$

Ahora si se acopla el tanque de almacenamiento al reactor, desarrollando la ecuación (10) para el tanque de almacenamiento, se tiene la expresión

$$V_s \frac{dC_e}{dt} = Q_v (C_s - C_e) \quad (19)$$

Donde se considera que las concentraciones de entrada y salida del reactor son las mismas que salen e ingresan del tanque de almacenamiento.

Reemplazando la ecuación (16) en (19) y reordenando

$$\int_{C_e(0)}^{C_s(t)} \frac{dC_e}{C_e} = -\frac{Q_v}{V_s} X_r \int_0^t dt \quad (20)$$

Una vez resuelta la ecuación diferencial, se obtiene lo siguiente

$$C_s(t) = C_e(0)e^{-X_r \frac{t}{\tau_s}} \quad (21)$$

Que es la ecuación que rige el sistema de RFP con tanque de almacenamiento

Que es la ecuación que rige el sistema de RFP con tanque de almacenamiento cuando se opera a densidades de corriente iguales o superiores a la límite, y que muestra que la concentración disminuye de forma exponencial con el tiempo, y depende del grado de conversión alcanzado en el reactor electroquímico.

En nuestro caso, se opera en régimen galvanostático, a densidad de corriente constante, por lo que, dependiendo de la densidad de corriente aplicada, puede que en unos momentos se esté trabajando a densidades de corriente inferiores a la límite y en otros momentos se opere a densidades de corriente superiores a la límite. Es decir, puesto que la densidad de corriente límite depende de la concentración, y esta disminuye con el tiempo, si la densidad de corriente aplicada es inferior a la densidad de corriente límite correspondiente a la concentración inicial, durante un periodo de tiempo, el sistema operará a densidades de corriente inferiores a la límite. Habrá un instante, que denominaremos t_c , en que la densidad de corriente aplicada coincidirá con la límite, y para tiempo superiores la densidad de corriente aplicada será superior a la límite. A continuación, se analizarán estas situaciones.

1.9.1.1 Intensidad de corriente inferiores a la límite: $I_{aplicada} < I_{lim}$ y $t < t_c$:

En este caso, el proceso está controlado por la transferencia de electrones.

Si se aplica un balance de materia en estado estacionario al reactor electroquímico y se tiene en cuenta la ley de Faraday, se obtiene:

$$I = nFQ_v(C_e(t) - C_s(t)) \quad (22)$$

Y si se compara con (10) se obtiene la ecuación diferencial

$$\int_{C_e(0)}^{C_e(t)} dC = -\frac{I}{nFV_s} \int_0^t dt \quad (23)$$

Y cuya resolución genera la expresión

$$C_e(t) = C_e(0) - \frac{I}{nFV_s} t \quad (24)$$

Que sirve para determinar la concentración de la disolución a cualquier tiempo $t < t_c$. La expresión anterior muestra que cuando la intensidad aplicada es inferior a la intensidad límite correspondiente a la concentración inicial, la concentración disminuye de forma lineal con el tiempo, hasta que se alcance t_c , es decir cuando la intensidad aplicada coincida con la intensidad límite.

1.9.1.2 Intensidad de corriente igual a la límite: $I_{aplicada} = I_{lim}$ y $t = t_c$:

Si a la expresión (23) se le cambian los límites de integración superiores por el tiempo crítico, se obtiene

$$C_e(t_c) = C_e(0) - \frac{I}{nFV_s} t_c \quad (25)$$

Si se combina las ecuaciones (16) y (22) para C_e en el tiempo crítico:

$$C_e(t_c) = \frac{I}{Q_v n F X_r} \quad (26)$$

Igualando y reordenando las ecuaciones (25) y (26)

$$t_c = \frac{n F V_s C_e(0)}{I} - \frac{\tau_s}{X_r} \quad (27)$$

1.9.1.3 Intensidad de corriente superior a la límite: $I_{aplicada} > I_L$ y $t > t_c$

A tiempos mayores que el tiempo crítico, la intensidad aplicada es mayor a la límite, pero el sistema habrá alcanzado su velocidad máxima de reacción que coincide con la intensidad límite.

Tomando en cuenta nuevamente a las ecuaciones (16) y (10) al combinarlas se tiene

$$\int_{C_e(t_c)}^{C_e(t)} \frac{dC}{C} = -\frac{1}{\tau} \left(1 - e^{-k \frac{A_e}{Q_v}} \right) \int_{t_c}^t dt \quad (28)$$

Y que da como resultado

$$C_e(t) = C_e(t_c) e^{-\left[\frac{1 - e^{-k \frac{A_e}{Q_v}}}{\tau} (t - t_c) \right]} \quad (29)$$

Que es la expresión que muestra la concentración de la especie a tiempos superiores al crítico. Por tanto, en función de la evolución de la concentración con el tiempo que se determine experimentalmente, se podrá modelar el comportamiento del reactor y determinar sus parámetros de operación.

1.10 Electrodo

La bibliografía considera que los procesos de oxidación avanzada electroquímica se los puede dividir en dos grandes grupos que dependen del lugar donde se llevan a cabo los mecanismos predominantes que define el comportamiento general del sistema, estos son bien en la superficie de los electrodos o en el electrolito (bulk). Los procesos de superficie de electrodo son de carácter heterogéneo y se los conoce comúnmente como de *oxidación anódica*, juegan un gran papel en los resultados que se obtengan ya que presentan tres mecanismos principales por los cuales la oxidación se lleva a cabo (Cañizares et al., 2014):

- Mecanismo de transferencia directa de electrones: producen una oxidación suave, que genera múltiples productos secundarios de electrolisis como polímeros y especies refractarias; algunos de estos electrodos son de materiales como RuO_2 ; IrO_2 ; Pt ; Grafito.
- Mecanismo de radicales hidroxilo: producen una oxidación más severa que mineralizan fácilmente, no forman polímeros y la concentración de especies refractarias es muy baja, ejemplos de este tipo de electrodos son PbO_2 ; SnO_2 ; BDD
- Proceso fotocatalítico heterogéneo: combina el efecto de la luz y la electrolisis para eliminar contaminantes, especialmente los colorantes ya que se entiende de mejor manera la sinergia entre los efectos de los procesos fotoquímicos y los efectos electroquímicos (Kapałka, Fóti, & Comninellis, 2008).

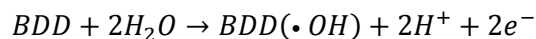
Todos los electrodos deben presentar características como las siguientes para mejorar la eficiencia de los procesos electroquímicos:

- Estabilidad física y química

- Elevada conductividad eléctrica
- Bajo coste
- No contaminante
- Propiedades electrocatalíticas
- Tiempo de vida considerable

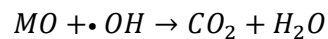
1.10.1 Electrodo BDD

Es probablemente el mejor de todos los electrodos conocidos hasta el momento para la eliminación de compuestos orgánicos debido a su baja capacitancia y alta estabilidad electroquímica, así se entiende que los compuestos orgánicos se pueden transformar a dióxido de carbono por acción del radical hidroxilo generado en la superficie del electrodo según el mecanismo:



De esta manera ha probado ser muy eficiente para eliminación de fenoles, ácido oxálico, surfactantes, herbicidas, colorantes e inclusive se ha reportado estudios para tratar lixiviados de vertedero a escala piloto. Pero este electrodo es relativamente frágil y muy costoso para aplicaciones industriales donde se precisan elevadas áreas de contacto (Zhou, Särkkä, & Sillanpää, 2011).

De esta manera la materia orgánica reacciona con los radicales hidroxilo conforme la reacción



Este proceso es completo y provoca la mineralización completa de la molécula orgánica (Martínez-Huitile, dos Santos, de Araújo, & Panizza, 2012)

1.11 Separadores

Son materiales que se colocan entre el ánodo y cátodo con la finalidad de:

- Prevenir cortocircuito
- Evitar que se vuelvan a regenerar las sustancias ya tratadas en el electrodo opuesto (reacciones reversibles)
- Separar las sustancias de interés de uno u otro compartimiento, evitando así la mezcla de las mismas

Existen tres tipos de separadores:

- Espaciadores porosos: el tamaño de poro es de 0.5-12mm, incrementan la turbulencia, proporcionan soporte para electrodos frágiles
- Diafragmas: tamaño de poro entre 0.5-50µm, permiten el paso de los componentes del electrolito, suelen ser de cerámica o polímeros porosos.
- Membranas de intercambio iónico: el tamaño de poro suele estar entre 10^{-9} y 10^{-8} metros y solamente permiten la migración selectiva de iones.

1.12 Rendimiento farádico

El rendimiento farádico o eléctrico cuantifica la relación entre la carga eléctrica que se ha usado en una reacción electroquímica y la carga total aplicada al sistema y matemáticamente se define como

$$\phi = \frac{q_{teórica}}{q_{total}} \quad (30)$$

Para nuestro caso, en las reacciones electroquímicas:

$$\phi = \frac{nFV(C_0 - C(t))}{\int It} \quad (31)$$

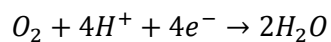
Además, si el sistema recibe una intensidad de corriente constante en un lapso de tiempo, la ecuación anterior se transforma en

$$\phi = \frac{nFV(C_0 - C(t))}{It} \quad (32)$$

Por otra parte, se puede extrapolar este criterio a un sistema donde se tenga que evaluar el rendimiento farádico en la DQO, de este modo se tiene la expresión

$$\phi = \frac{nFV([DQO]_0 - [DQO](t))}{It} \quad (33)$$

Las concentraciones tendrán que ser expresadas siempre en molaridad y la semi-reacción siguiente ayuda a calcular este rendimiento



CAPÍTULO 2

2 Metodología y procedimiento experimental:

2.1 Materiales

- Matracas aforados (250; 500; 1000mL) $\pm 0.1\text{mL}$
- Pipetas aforadas (10mL) $\pm 0.1\text{mL}$
- Micropipeta (0.001-1mL) $\pm 0.001\text{mL}$
- Frascos de vidrio (100; 1000mL)
- Tubos de digestión DQO (10mL)
- Digestor DQO (ECOS)
- Fuente de alimentación de corriente continua (Lendher; IMHY 3003D); (JEULIN; EVOLUTION R30, 220-240V, 50-60Hz, 240VA)
- Reactor Electroquímico con electrodos dispuestos en paralelo.
- Electrodo de diamante dopado con boro (BDD) (ánodo) 100cm^2 . Área efectiva 74cm^2 .
- Electrodo de acero inoxidable (cátodo) 100cm^2 Área efectiva 74cm^2
- Estación de bombeo para recirculación (BULK)
- Espectrofotómetro Thermo UV-vis (UV4)
- pH metro (CRISON, Basic 20)
- Multímetro (M-4600)
- Analizador de carbono orgánico total (SHIMADZU, TOC-L)

2.2 Reactivos

- Propranolol patrón ($\geq 99\%$) (Sigma-Aldrich)
- Propranolol comercial (tabletas de 40mg)
- Sulfato de sodio anhidro (99.8%)
- Ácido sulfúrico (98%)

2.3 Descripción de equipos

En la Figura 3 se esquematiza que el tipo de reactor a utilizar en este estudio es de configuración tipo filtro prensa de electrodos planos paralelos acoplado a un tanque de almacenamiento que permite realizar modificaciones de pH, temperatura, concentración para mejorar el tratamiento.

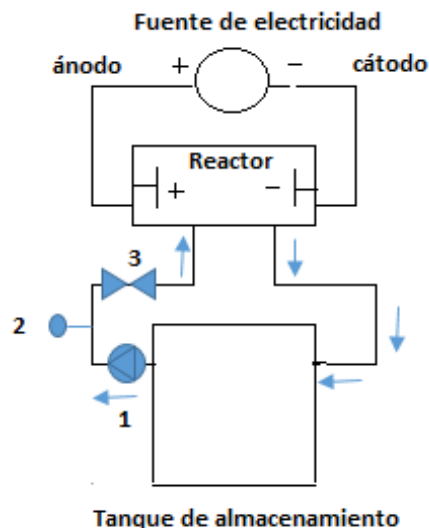


Figura 3. Esquema básico del sistema de tratamiento de propranolol para un reactor de electrodos planos acoplado a un tanque de almacenamiento

Las flechas indican el sentido del fluido en el sistema de recirculación, el número 1 es la bomba centrífuga que bombea la disolución, el número 2 es el medidor de caudal ($10\text{-}100\text{L h}^{-1}$) y el número 3 es la válvula manual con la que se regula el caudal del sistema.

En la Figura 4 se observa el sistema acoplado y armado que se utilizará para el tratamiento del propranolol consta de una fuente de corriente continua que suministra intensidades de corriente fijas al reactor por medio de electrodos. Al reactor ingresa (por la parte inferior) la disolución que es bombeada desde los contenedores donde están el electrolito soporte y la solución problema y al salir éstos del reactor (por la parte superior) vuelven a los contenedores para recircular en el sistema.

Si el reactor usa una membrana como separador, es necesario tener un contenedor con la disolución problema y otro contenedor con una disolución de electrolito para poder tener conductividad eléctrica en todo el sistema

A los terminales de salida de la fuente de corriente continua se conectan dos multímetros para medir la intensidad de la corriente y el potencial de celda que se está aplicando y desde allí continúa el circuito hacia los electrodos en el reactor.

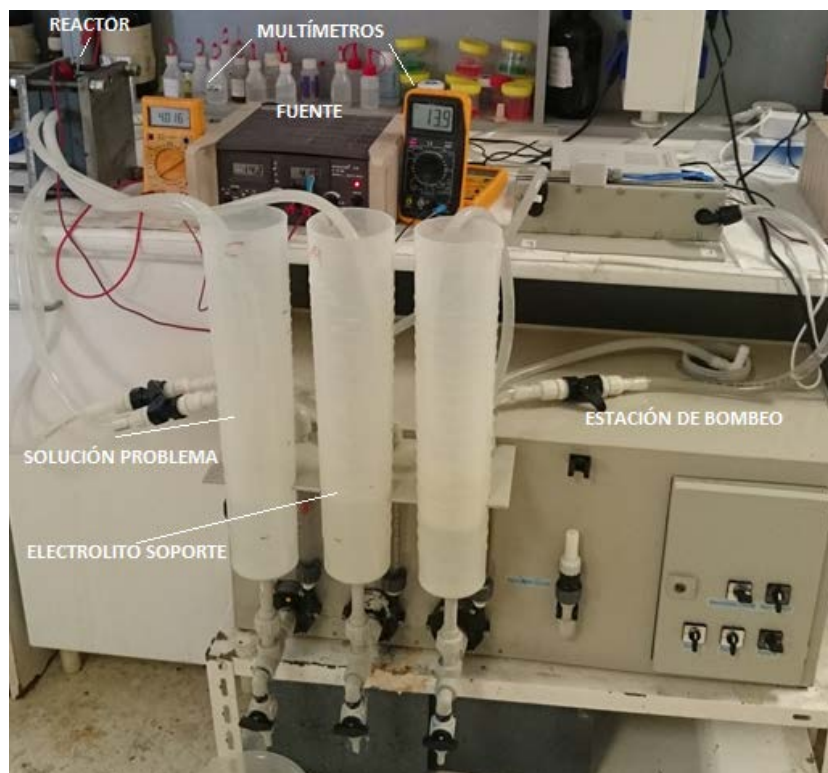


Figura 4. Sistema de tratamiento electroquímico de propranolol

Digestor DQO (Figura 5): Permite mantener estable la temperatura de los viales de digestión durante 2 horas a 150°C.



Figura 5. Digestor DQO ECOS

Fuente de alimentación de corriente continua (Figura 6): permite controlar fácilmente el suministro de intensidad de corriente y/o potencial eléctrico, es decir, se puede trabajar en régimen galvanostático o diferencia de potencial constante.



Figura 6. Fuente de alimentación de corriente continua JEULIN EVOLUTION R30, 220-240V y dos multímetros

Reactor (Figura 7): Configurado con electrodos dispuestos en paralelo y separados con una membrana, cuyo interior presenta distribuidores de flujo para garantizar que el fluido no tome caminos preferentes. El fluido ingresa por la parte inferior del reactor y sale por la parte superior hacia el tanque de almacenamiento para su recirculación.



Figura 7. Reactor de electrodos planos paralelos

Estación de bombeo (Figura 4): controla el caudal del sistema mediante válvulas en la salida de la bomba y contiene un tanque con la solución problema y un tanque para almacenar el electrolito soporte; el rango de caudal de trabajo es de 10-100L h⁻¹.

Multímetros (Figura 6): Son equipos que son capaces de medir corrientes y potenciales, así como también resistencias, capacidades, entre otras, bien utilizando corriente continua o alterna.

Analizador de carbono orgánico total (Figura 8): Es un equipo instrumental que determina la concentración de carbono orgánico total de una muestra acuosa por medio de oxidación catalítica por combustión a 680°C (SHIMADZU, s.f.).



Figura 8. Analizador de carbono orgánico total (SHIMADZU TOC-L)

2.4 Preparación de disoluciones

Se dispondrá de propranolol puro y comercial; con el primero se prepararán 50mL de una disolución patrón de 0; 1; 5; 10; 20; 40; 60; 80 y 100mg L⁻¹ en agua destilada para representar una curva de calibración.

Se preparará un litro de disolución de propranolol comercial en agua destilada añadiendo la cantidad de pastillas requerida para obtener una solución madre de 400mg L⁻¹; los excipientes de la pastilla comercial que no se disuelven se eliminan por filtración.

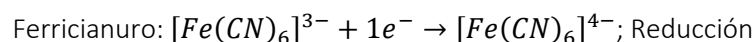
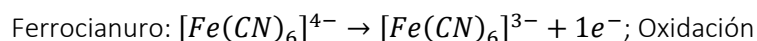
Luego, se pesa la cantidad necesaria de sulfato de sodio anhidro y se disuelve en un matraz de un litro. A este último se le añade 250mL de la solución madre y se obtendrá una concentración de 100mgL⁻¹ de propranolol comercial al enrasar por completo.

2.5 Determinación del coeficiente de transferencia de materia

Experimental

Se preparan soluciones de electrolito que contienen 0.5M de carbonato de sodio (electrolito soporte), 0.05M de ferrocianuro de potasio (será oxidado) y 0.1M de ferricianuro de potasio (será reducido) y deben protegerse de la luz directa.

El mecanismo de reacciones se puede describir de la siguiente manera:



Reacciones de las cuales la oxidación es la limitante ya que está a la mitad de concentración del ferricianuro.

Usualmente se realiza un barrido de potencial eléctrico desde valores bajos (0.1V) hasta llegar a valores a los cuales el electrolito se descompone, cada vez que se aplica un nuevo potencial, se espera unos segundos hasta que se estabilice la lectura de la intensidad de corriente, se anotan los datos y se prosigue con el siguiente valor de potencial.

Se realizan varios ensayos para verificar el efecto del caudal aplicado en la determinación del coeficiente de transferencia de materia. A mayor caudal mayor turbulencia, por lo tanto, k tiende a ser mayor.

Se realizarán diversos ensayos distribuidos de la siguiente manera:

Los caudales a estudiar son (10; 20; 40; 60; 80 y 100L h⁻¹), a cada uno se le hará un barrido de potencial desde 0.2V hasta 7V con una variación de 0.2V por punto.

Graficar la intensidad de corriente en función del potencial eléctrico, se observará una meseta en la curva que corresponde a la intensidad de corriente límite.

2.6 Tratamiento electroquímico

Cuando las soluciones están listas y antes de hacerlas recircular a través del reactor electroquímico se procede a activar la superficie del electrodo con una disolución de ácido sulfúrico 0.5M mediante recirculación durante veinte minutos mientras la intensidad de corriente se mantiene a 0.5A.

Transcurrido este tiempo se recoge la solución de ácido sulfúrico y se la almacena; se lava el sistema con agua destilada y se recoge la misma luego del lavado. Luego de esto se añade un litro de la solución problema con 100mg/L de propranolol comercial y la concentración de electrolito de soporte elegida para las condiciones de operación. Se fijó el caudal en 10; 60; 100L h⁻¹.

Se trabajará en régimen galvanostático fijando la intensidad de corriente en 0.5; 1; 2 y 4 Amperios y las concentraciones de sulfato de sodio como electrolito de soporte son 2; 4 y 8g L⁻¹.

En total se tomarán once muestras en los intervalos de tiempo (0; 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150 ;180; 210; y 240 minutos) y en cada punto se tomará la intensidad de corriente, el potencial eléctrico del reactor y el pH de la muestra.

2.7 Medición del pH de la muestra tratada

Debido a la intensidad de corriente aplicada y al efecto de la bomba de recirculación del sistema, aumenta considerablemente la temperatura de la disolución en el sistema, se dejará en reposo a dicha disolución y se medirá el pH a temperatura ambiente mediante el uso de un pH-metro previamente verificado.

2.8 Cuantificación concentración final después del tratamiento

Se utiliza el espectrofotómetro de luz ultravioleta-visible (UV-vis) que es un equipo de doble haz que consta de una fuente de luz ultravioleta con una lámpara de deuterio y una fuente de luz visible con una lámpara de wolframio; las celdas son de cuarzo con una longitud de un centímetro y contienen a la disolución por donde atraviesa el haz de luz. Se realiza un barrido espectral cuya longitud de onda cambia continuamente con ayuda de un monocromador para registrar la señal en un espectro que muestra la evolución de la absorbancia de la disolución frente a la longitud de onda emitida.

Se realizará un barrido de longitudes de onda (190-800nm) en el espectrofotómetro UV-vis para las muestras extraídas y para diferentes concentraciones de patrón de propranolol con la finalidad de calcular la concentración del fármaco en los diferentes puntos del tratamiento.

En el caso de la medición de los patrones de propranolol se graficarán curvas de calibración para calcular la concentración de las disoluciones de medicamento tratado.

2.9 Cuantificación de DQO de las muestras tratadas

La demanda química de oxígeno es un ensayo que permite cuantificar la cantidad de oxígeno molecular que se requiere para oxidar toda la materia presente en una disolución o en una suspensión; por lo se realiza con la adición de una solución oxidante de dicromato de potasio, un medio ácido (ácido sulfúrico) y un catalizador (iones plata), se agita la mezcla y se lleva a digestión en un reactor de DQO a 150°C durante dos horas. Luego de esto se mide el dicromato residual por espectrofotometría UV-vis.

Las muestras tratadas también serán destinadas a medición de la demanda química de oxígeno mediante la técnica de medición de absorbancia de dicromato residual a 443nm y ésta se calculará de acuerdo con la curva de calibración de DQO realizada con ftalato ácido.

$$Abs = 0.0025[DQO] + 0.004$$

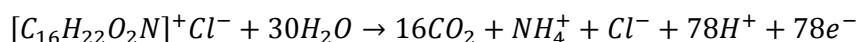
De la cual se puede calcular directamente el valor de la DQO de cualquier muestra con su valor de absorbancia.

2.10 Cuantificación de carbono orgánico total

Se utilizará un equipo de medición de COT que medirá la concentración total de carbono de las disoluciones recolectadas y las cuantificará en mg L⁻¹ mediante la técnica de oxidación catalítica por combustión a 680°C. El equipo es automático y necesita alrededor de 7mL de muestra para realizar las mediciones.

2.11 Mecanismo de oxidación del propranolol

Si consideramos que el proceso de mineralización del propranolol es completo (es decir, siempre se formarán las mismas especies oxidadas como productos finales), se pueden proponer reacciones como la que indica la formación de dióxido de carbono e iones amonio por analogía con (Özcan, Özcan, & Demirci, 2016) que han tomado como mecanismo de reacción para la degradación de norfloxacin.



Pero esto no quiere decir que el rendimiento o conversión de la reacción sea del cien por ciento, sino que dependerán del tiempo de tratamiento para el cual se transforma toda la cantidad de propranolol.

CAPÍTULO 3

3 Análisis y discusión de resultados

3.1 Determinación del coeficiente de transferencia de materia

Se ha graficado la intensidad de corriente en función del potencial aplicado a la celda a diferentes caudales del sistema, como se muestra en la Figura 9, donde se observan mayores intensidades de corriente conforme el potencial aplicado aumenta.

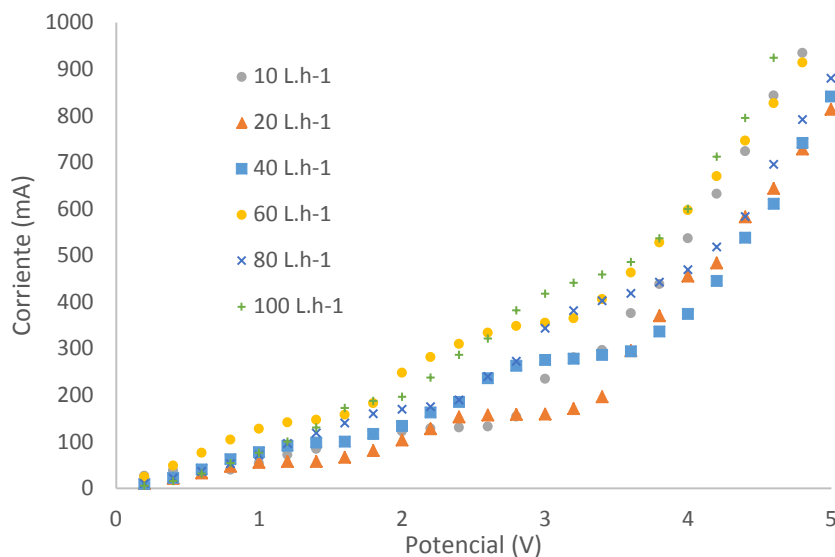


Figura 9. Gráfica de intensidad de corriente en función de un barrido de potencial eléctrico para determinar el coeficiente de transferencia de materia.

Además, se observa un suavizado de las curvas entre 2-4V que corresponde a la intensidad de corriente límite del sistema cuyo valor servirá para calcular el coeficiente de transferencia de materia según la Ecuación (28).

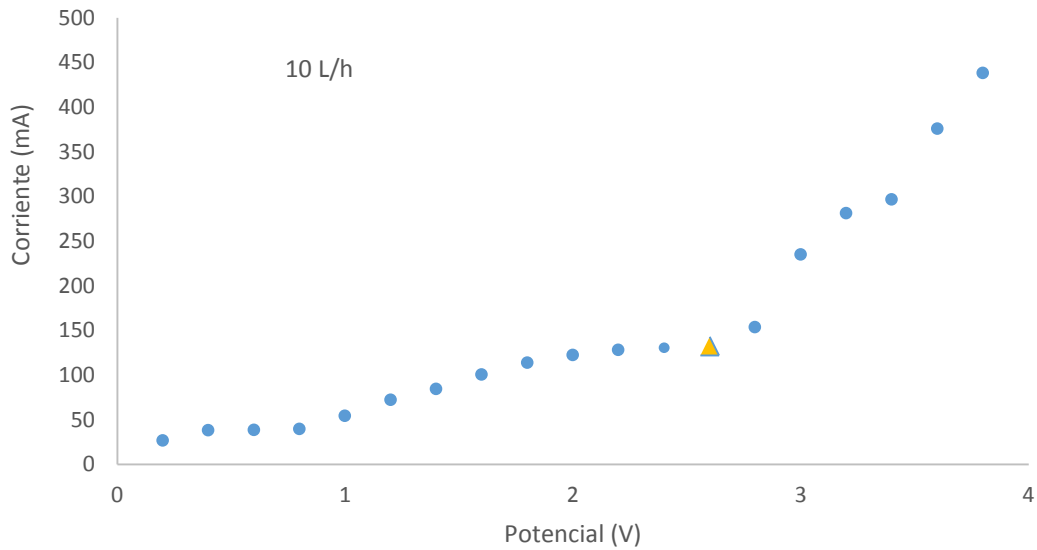


Figura 10. Corriente del sistema en función del potencial aplicado a un caudal 10L/h que muestra el punto donde está la intensidad límite.

De esta manera se han obtenido la intensidad de corriente límite y el coeficiente de transferencia de materia para cada caudal, los resultados se recogen en la Tabla 2

Tabla 2. Coeficientes de transferencia de materia a diferentes caudales

Q (L h ⁻¹)	I_{lim} (A)	k (m/s)
10	0,1324	$1,85 \times 10^{-6}$
20	0,1593	$2,23 \times 10^{-6}$
40	0,2937	$4,11 \times 10^{-6}$
60	0,3646	$5,11 \times 10^{-6}$
80	0,3810	$5,34 \times 10^{-6}$
100	0,4591	$6,43 \times 10^{-6}$

La descripción del transporte de materia en una celda electroquímica está descrita por la relación existente entre tres parámetros adimensionales como lo son el número de Sherwood (Sh), el número de Reynolds (Re) y el número de Schmidt (Sc)

$$Sh = \frac{k d_h}{D}$$

$$Re = \frac{u d_h}{\nu}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

Donde D es la difusividad ($m^2 s^{-1}$); d_h es el diámetro equivalente (m), u es la velocidad del fluido ($m s^{-1}$) y ν es la viscosidad cinemática del fluido ($m^2 s^{-1}$) y k el coeficiente de transferencia de materia ($m s^{-1}$) que se relaciona mediante la expresión de la forma

$$Sh = a Re^b Sc^c Le^d$$

Donde Le es un número que es un factor geométrico, también adimensional y engloba el efecto de la geometría de la celda (Cañizares, García-Gómez, et al., 2006).

Si se linealiza la expresión anterior y se recoge los valores constantes en una sola constante A , siempre y cuando se suponga que no existe variación significativa debido al cambio de temperatura y concentración del sistema, se tiene

$$\ln k = A + b \ln u$$

Si $u = \frac{Q_v}{S}$ donde Q_v es el caudal del fluido que atraviesa una sección S del reactor electroquímico y reagrupando nuevamente en una sola constante se tiene la expresión

$$\ln k = A + b \ln Q_v$$

Entonces, aplicando la expresión anterior a los datos de la Tabla 2 se encuentra la ecuación ajustada

$$\ln k = -6.33 + 0.5674 \ln Q_v$$

Entonces $b = 0.5674$; si este valor es comparado con los datos bibliográficos en donde se han determinado correlaciones para electrodos planos paralelos el valor de $b = 0.58$, lo que quiere decir que estamos trabajando bajo las mismas condiciones para las que se ha medido este coeficiente y utilizado las correlaciones de éstos números.

3.2 Curva de calibración de soluciones patrón

Como primer paso para crear la curva de calibración se leyó las soluciones patrón en un barrido espectral con un rango que comprende desde 190nm hasta 800nm como se observa en la Figura 11. Luego de ello se tomaron las intensidades máximas en cada pico y se construyeron las curvas de calibración con su respectiva señal y que se representan en la Figura 12 a la 15.

En la Figura 12 se representa a la absorbancia de los patrones de propranolol a 215nm en función de la concentración y se observa que la Ley de Lambert-Beer se cumple parcialmente, siendo cierta hasta 20mg L^{-1} , de este valor en adelante existe una desviación negativa de dicha Ley y la concentración se mantiene casi constante. Esto se puede explicar observando la Figura 11 donde se muestra claramente el solape de los picos a una absorbancia de alrededor de 3 conforme aumenta la concentración.

Por otra parte, las señales a 289; 305 y 319nm se ajustan de manera aceptable a la Ley de Lambert-Beer ya que sus coeficientes de correlación son 0.9935, 0.9937 y 0.9938 respectivamente. Tomaremos el pico de absorción de 289nm para futuros cálculos debido a que es más ancho y no está solapado.

Se prepararon muestras de propranolol comercial de 10; 20 y 40mg L^{-1} a partir de la solución madre de 400mg L^{-1} y se compararon sus absorbancias con las curvas de los patrones para verificar si existe pérdida significativa debido a la filtración para separar los excipientes (ver Tabla 3) obteniéndose los valores promedio de 9.33; 18.95 y 40.63mg L^{-1} lo cual es aceptable para el fin que se persigue.

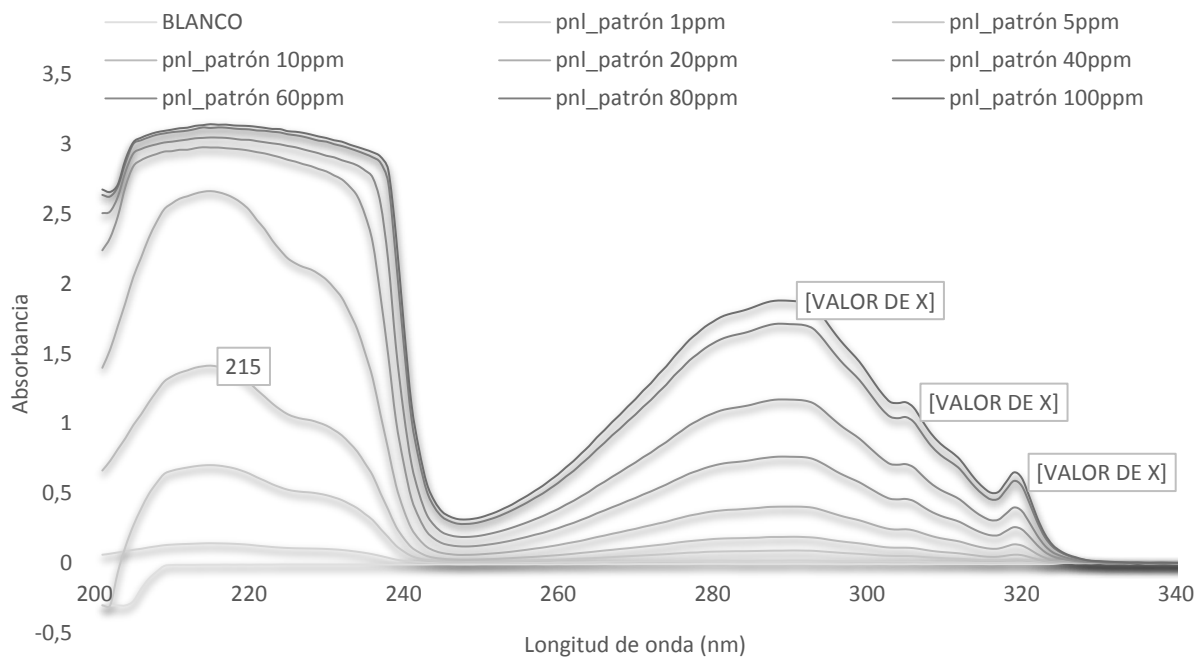


Figura 11. Espectro UV-vis del propranolol patrón donde se observan 4 picos de absorción a 215; 289; 305 y 319nm, siendo la máxima absorción a 289nm y solapa los picos 305 y 319nm que tienen una intensidad más baja. Se ha omitido el intervalo de 340-800nm por carecer de información útil ya que no genera ninguna señal significativa.

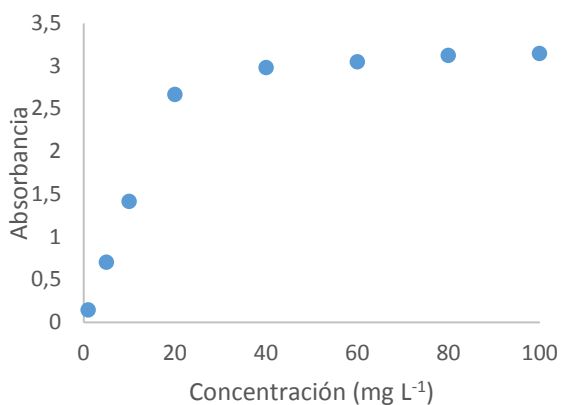


Figura 12. Curva patrón Propranolol 215nm

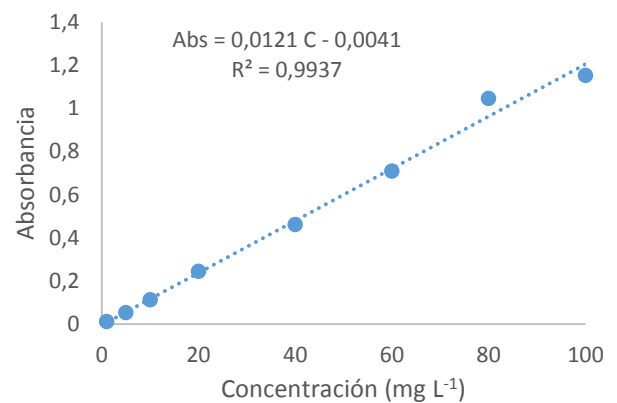


Figura 14. Curva patrón Propranolol 305nm

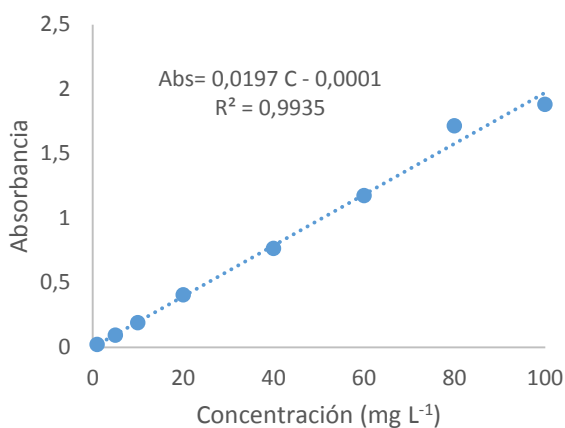


Figura 13. Curva patrón Propranolol 289nm

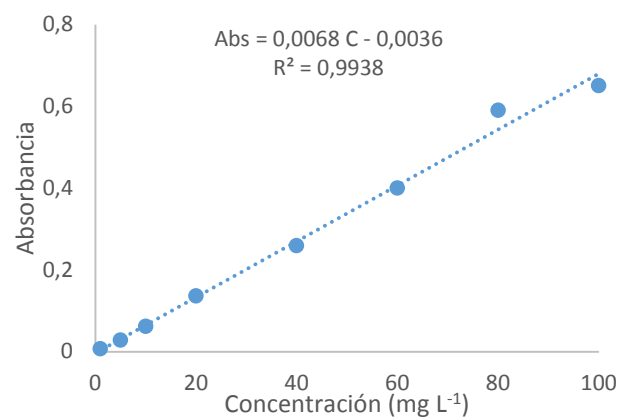


Figura 15. Curva patrón Propranolol 319nm

Tabla 3. Concentración experimental de propranolol comercial diluido

Longitud de onda (nm)	Concentración preparada (mg L ⁻¹)	Muestra (Absorbancia)	Concentración calculada (mg L ⁻¹)
289	10	0,184	9,33
	20	0,374	18,95
	40	0,805	40,78
305	10	0,109	9,35
	20	0,225	18,94
	40	0,486	40,51
319	10	0,06	9,31
	20	0,126	18,96
	40	0,274	40,60

3.3 Cuantificación concentración final después del tratamiento

Se han realizado tratamientos electroquímicos y los espectros obtenidos son los siguientes:

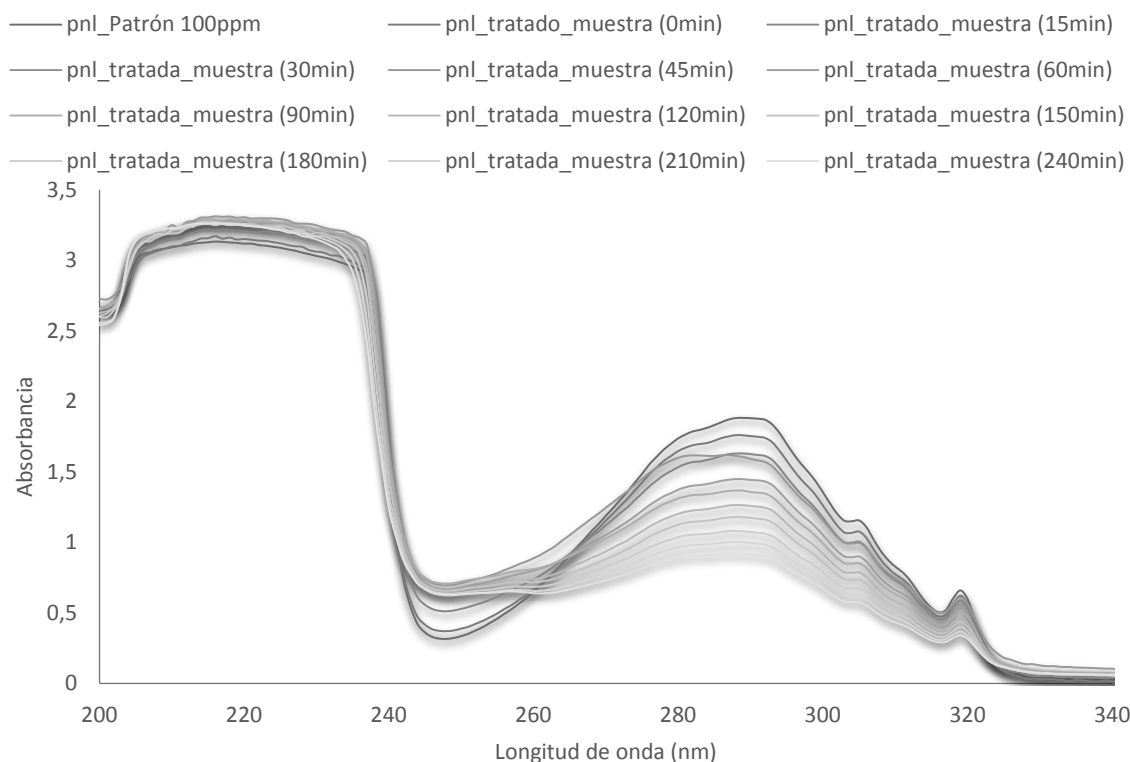


Figura 16. Espectro UV-vis de propranolol 100mg/L tratado con régimen galvanostático a 0.5A y 2g/L de sulfato de sodio.

En la Figura 16 se presenta el caso en el que el tratamiento se lo realizó con la menor intensidad de corriente (0.5A; 2g L⁻¹ de sulfato de sodio) y en la Figura 17 el caso en el que se ocupó la máxima intensidad de corriente (4A; 8g L⁻¹ de sulfato de sodio).

Se puede observar que la curva de 100mg L⁻¹ tiene una intensidad más elevada que la *propia muestra tratada (0min)* a pesar de que tienen la misma concentración; esto se atribuye a que se pierde una pequeña parte de propranolol durante la preparación de la disolución a tratar

(filtración) y también cuando se vierte dicha disolución en el bulk, que inevitablemente contiene agua debido al tratamiento previo de activación del electrodo.

En general, en los dos casos se observa que las curvas de color más tenue son las que muestran una menor intensidad de la señal de absorbancia a 240 minutos de tratamiento electroquímico y las más oscuras muestran la señal del propranolol a cero minutos de tratamiento.

Es así que, el tratamiento a máxima intensidad de corriente provoca que la señal de propranolol descienda a valores insignificantes a partir de los primeros sesenta minutos del tratamiento.

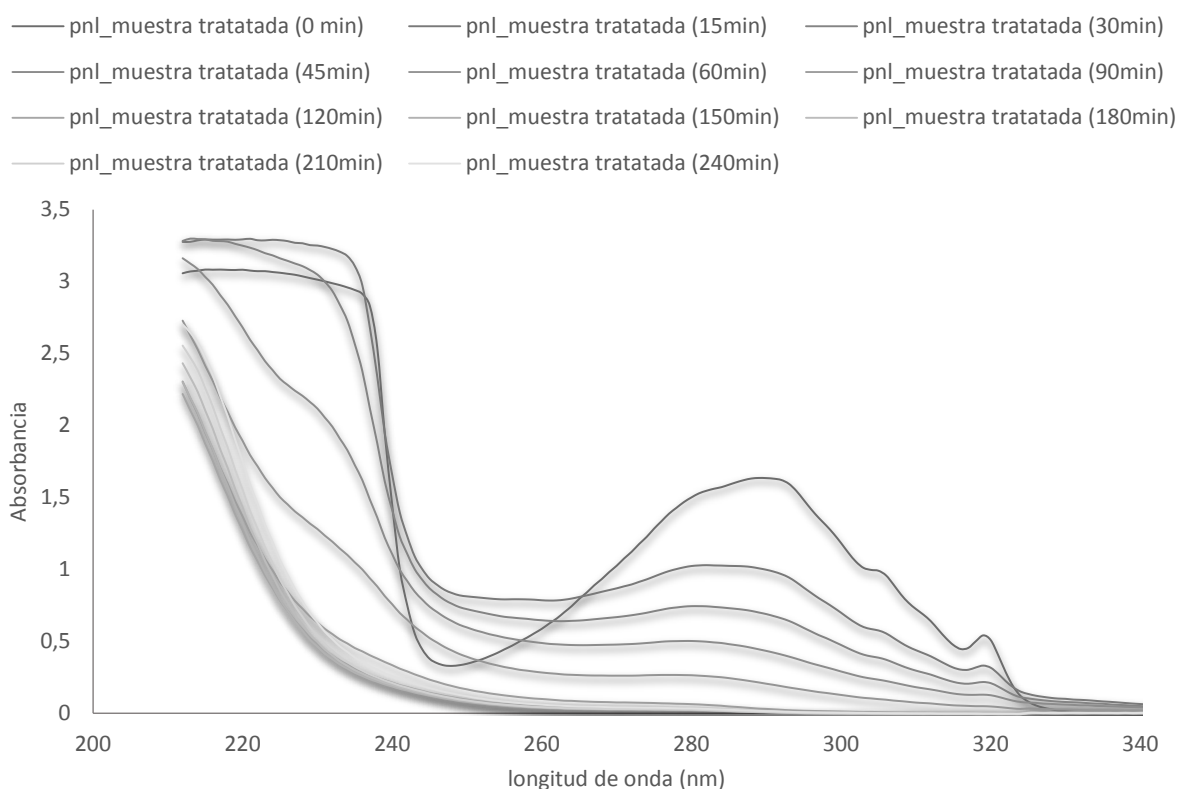


Figura 17. Espectro UV-vis de propranolol 100mg/L tratado en régimen galvanostático a 4A y 8g/L de sulfato de sodio.

Como se ha dicho anteriormente, se tomará la curva de los patrones de propranolol a 289nm que es:

$$Abs = 0.0197C - 0.0001$$

y se compara con los espectros UV-vis de cada tratamiento para obtener la concentración experimental en cada instante.

3.4 Tratamiento electroquímico

Durante el tratamiento de la solución de propranolol comercial, el sistema genera mayor cantidad de gases que escapan libremente del reactor a intensidades más altas y electrolito soporte más concentrado debido a la mineralización que genera dióxido de carbono que se suma a la producción de oxígeno e hidrógeno debido a la oxidación y reducción del agua respectivamente. Los primeros minutos del tratamiento generan una coloración amarillenta de la solución que se degrada completamente al término del ensayo, esto es probablemente por la formación de otro tipo de compuestos de descomposición.

Las variables a tomar en cuenta para analizar la influencia del tratamiento electroquímico en el sistema son

- Intensidad de corriente
- Concentración de electrolito soporte
- Caudal de tratamiento
- Uso de separadores (Membrana catiónica)

3.5 Efecto de la intensidad de corriente aplicada

Como ya es sabido, se ha trabajado a 0.5; 1; 2 y 4A con concentración de 2g L^{-1} de electrolito de soporte y se han obtenido los resultados siguientes para los parámetros descritos a continuación:

3.5.1 En la concentración de propranolol

La expresión gráfica normalizada de varios resultados independientemente de la concentración de electrolito soporte se representan en la Figura 18 donde se observa claramente dos tipos de evolución de la concentración de la solución resultante, una lineal y una exponencial, ambas decrecientes en el tiempo.

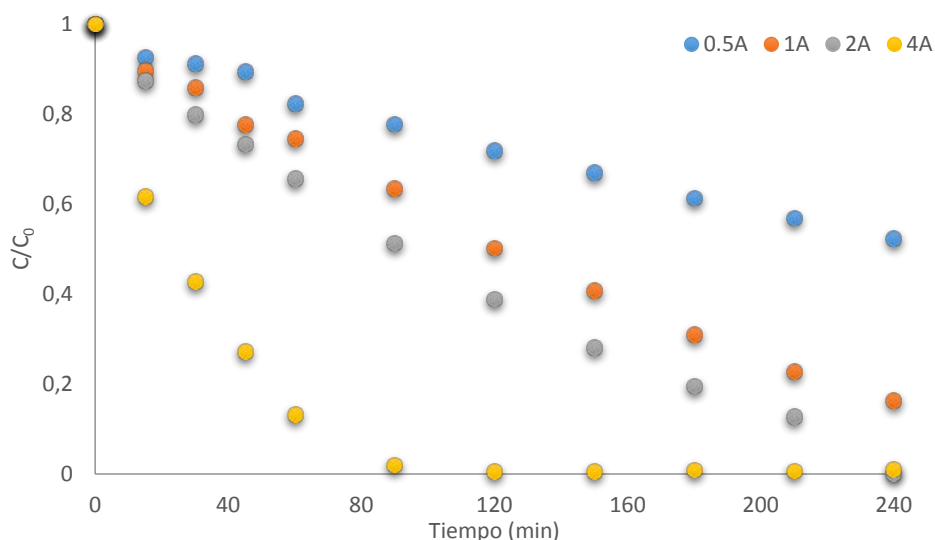


Figura 18. Evolución general de la concentración de propranolol en todas las intensidades de corriente utilizadas en los tratamientos a 60L/h y concentraciones de electrolito soporte diferentes.

Pues, como se denota en la figura anterior, la concentración de propranolol disminuye con el tiempo y ésta disminución es mayor conforme se aumenta la intensidad aplicada. Además, al variar la intensidad de corriente hacia valores más altos, la velocidad de degradación del propranolol aumenta de forma lineal en casi todo el intervalo de tiempo de tratamiento para las intensidades de 0.5A y 1A.

Esto quiere decir que, bajo estas condiciones el mecanismo que controla la degradación es la transferencia de electrones y la velocidad de reacción está controlada únicamente por la cinética electroquímica. Además, durante todo el proceso se opera a intensidades de corriente menores a la límite, como lo demuestra la ecuación (24)

$$C_e(t) = C_e(0) - \frac{I}{nFV_s} t$$

Que es una línea recta que describe el proceso y cuya pendiente es $-\frac{I}{nFV_s}$; misma que indica que la recta siempre será decreciente.

Para la intensidad de 2A se denota un primer tramo lineal y un segundo tramo exponencial. Esto lleva a pensar que existe un tiempo en donde el proceso pasa de ser controlado por la transferencia de carga a ser controlado por la transferencia de materia, dicho tiempo es el tiempo crítico y la intensidad aplicada el igual a la intensidad límite.

La expresión que rige el primer tramo hasta el tiempo crítico es

$$C_e(t_c) = C_e(0) - \frac{I}{nFV_s} t_c$$

A partir de este instante en adelante el sistema está trabajando a intensidades superiores a la intensidad límite; como la intensidad aplicada es constante, habrá un exceso de corriente que la degradación de propranolol no ocupa, y más bien será ocupado en reacciones secundarias como la hidrólisis del agua, por ejemplo.

A partir del segundo tramo la expresión es de carácter exponencial y se puede ajustar al modelo descrito por la ecuación (29)

$$C_e(t) = C_e(t_c) e^{-\left[\frac{1 - e^{-\frac{kAe}{Qv}}}{\tau} (t - t_c) \right]}$$

La curva que se ajusta completamente al modelo exponencial anterior es para la intensidad aplicada de 4A, la concentración disminuye de forma exponencial con el tiempo desde el principio del tratamiento, esto indica que, bajo estas condiciones, el sistema está trabajando a intensidades de corriente superiores a la límite y por ende el proceso está controlado por la transferencia de materia. Bajo estos criterios se pueden realizar los ajustes de las curvas a los dos modelos y se tiene la gráfica siguiente

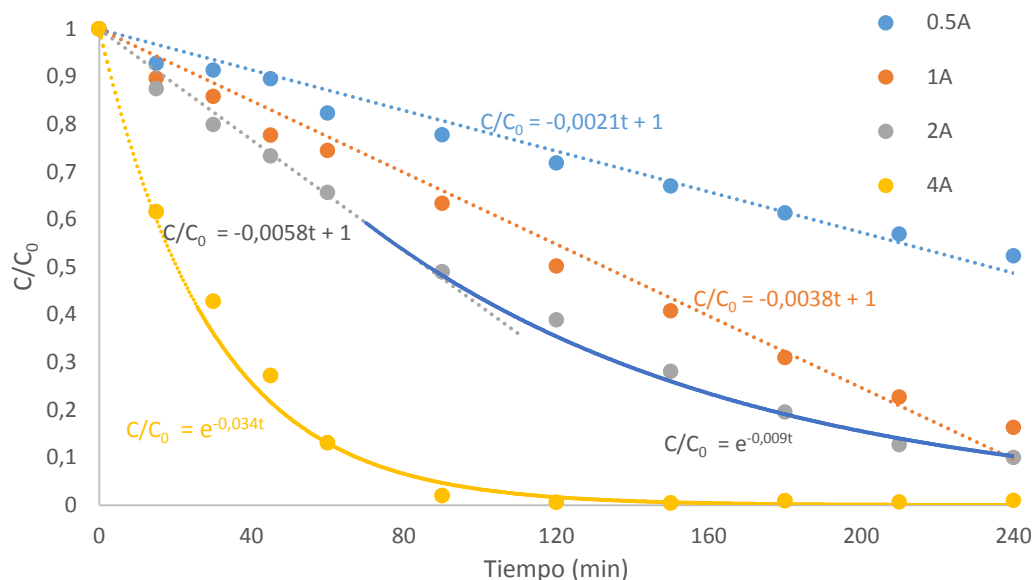


Figura 19. Ajuste de las curvas para la variación de concentración con la intensidad de corriente

	Lineal	Exponencial	Tiempo crítico (min)
0.5:	$\frac{C(t)}{C_0} = -0.0021t + 1$		
1A:	$\frac{C(t)}{C_0} = -0.0038t + 1$		
2A:	$\frac{C(t)}{C_0} = -0.0058t + 1$ $t < t_c$	$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-0.009t}$ $t > t_c$	106
4A:		$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-0.034t}$	

Si se igualan las ecuaciones para 2A para $t > t_c$ con $t < t_c$ ya que el cociente $\frac{C(t)}{C_0}$ se vuelve $\frac{C(t_c)}{C_0}$ y es el mismo para los dos casos, se tiene que el tiempo crítico es 106 minutos y gráficamente se puede intuir que es un valor muy parecido. Esto quiere decir que la intensidad de corriente límite (velocidad máxima) de degradación del propranolol a 2A se alcanza a los 106 minutos de tratamiento.

Además, el cambio de la gráfica de lineal a exponencial se debe al incremento de la intensidad de corriente y electrolito soporte, ya que la curva es lineal a 0.5A y completamente exponencial a 4A. Lo que quiere decir que al aumentar la intensidad de corriente lo hace también la velocidad de reacción.

Por otra parte, la expresión

$$\frac{C(t)}{C_0} = -0.0021t + 1$$

Es el ajuste para 0.5A y así, la expresión (24) toma la forma

$$\frac{C(t)}{C_0} = -\frac{I}{nFV_s C_0} t + 1$$

Y su pendiente es

$$-\frac{I}{nFV_s C_0}$$

Entonces, para la intensidad de corriente aplicada 0.5A, tenemos

$$-\frac{0.5 \text{ C/s}}{78 \times 96485 \text{ C/mol} \times 1L \times 89.3 \frac{\text{mg}}{L} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1mol}{295.45g}} = -0.0002198s^{-1} = -0.01318min^{-1}$$

Ahora si realizamos el cociente de la pendiente experimental con respecto a la teórica, tenemos

$$\frac{I_{exp}}{I_{teórica}} = \frac{-0.0021min^{-1}}{-0.01318min^{-1}} = 0.159$$

Este valor es el cociente entre la corriente que realmente ha consumido la degradación del propranolol con respecto a la que se ha aplicado, dicho cociente se llama rendimiento farádico, mismo que se corroborará en el tema siguiente.

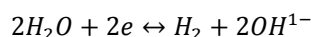
Así mismo se obtienen los rendimientos farádicos para las demás corrientes

Tabla 4. Rendimiento farádico calculado a partir de los ajustes de las curvas de concentración de propranolol

Intensidad de corriente (A)	ϕ
0.5	0.159
1	0.144
2	0.22

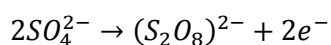
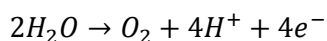
En la tabla anterior se recogen los rendimientos farádicos calculados con el ajuste de las curvas de concentración y se observa que es más pequeño conforme la intensidad de corriente disminuye. No se ha podido calcular para 4A ya que se requiere conocer el coeficiente de transferencia de materia que se lo calculará más adelante.

Los tratamientos a los cuales se ha trabajado a intensidad de corriente inferior a la límite son 0.5A y 1A, a 2A existe la transición de un mecanismo cinético controlado por la transferencia de electrones a un mecanismo cinético controlado por la transferencia de masa, por último, el tratamiento a 4A está controlado totalmente por la transferencia de materia y es tal que el sistema está sometido a una intensidad de corriente mayor a la límite, generando reacciones secundarias, una de las cuales y más importante, es la de reducción del agua para generar iones hidroxilo en el cátodo.



Se muestra también que la evolución de la concentración es lenta para valores bajos de intensidad de corriente y mucho más rápida para valores de alta intensidad, además bajo estas últimas condiciones la concentración tiende a ser insignificante desde los 90 minutos de tratamiento en adelante, lo cual muestra que a 4A de intensidad bastan 90 minutos para degradar gran parte del propranolol.

Cuando se aumenta la intensidad de corriente, pueden suceder dos reacciones 1) la oxidación del agua y 2) la descomposición del electrolito, así



Y la reacción más favorecida es la de la oxidación del agua, por lo tanto, formaría burbujas de oxígeno sobre la superficie del electrodo que afectan a la difusión e incrementan significativamente el transporte de masa; así, al aumentar la intensidad de corriente incrementa la difusión de la materia orgánica hacia la superficie del electrodo que resulta en el decrecimiento del grosor de la capa de difusión y aumenta el valor del coeficiente de transferencia de materia (Samet, Agengui, & Abdelhédi, 2010).

3.5.1.1 Determinación del coeficiente de transferencia de materia

Se tiene las ecuaciones de los ajustes experimentales de la forma

$$y = e^{mt} \quad (34)$$

Entonces, para 2A

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-0.009t}$$

Y para 4A

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-0.034t}$$

Si se correlaciona estas expresiones con la ecuación teórica (21)

$$\frac{C_s(t)}{C_e(0)} = e^{-X_r \frac{t}{\tau_s}}$$

Es claro que $\frac{X_r}{\tau_s} = m$ y es igual a 0.009 para 2A y 0.034 para 4A y sabiendo que

$$X_r = 1 - e^{-\frac{kA_e}{Q_v}}$$

Si se reemplaza esta ecuación en $\frac{X_r}{\tau_s}$ y se despeja el coeficiente de transferencia de materia k se tiene la ecuación

$$k = -\frac{Q_v}{A_e} \ln(1 - m\tau_s) \quad (35)$$

Tabla 5. Coeficientes de transferencia de materia a intensidades diferentes a 60L/h

Q_v (L/h)	I (A)	k (m/s)
60	2	5.84×10^{-6}
60	4	2.22×10^{-5}

Se observa entonces en la Tabla 5 que el coeficiente de transferencia de materia aumenta conforme lo hace la intensidad de corriente, es decir, mejora el transporte de propanolol hacia la superficie del electrodo.

3.5.2 En la demanda química de oxígeno

La Figura 20 muestra la evolución de la demanda química de oxígeno en el tiempo para diferentes intensidades de corriente y a 0.5; 1 y 2A se puede observar que la degradación obedece a un comportamiento lineal de degradación, a 4A la degradación está regida por un comportamiento exponencial

La caída de DQO es más lenta que a intensidad mayor. Además, a 1A y 2A la velocidad de degradación es prácticamente igual en los dos casos; El hecho de que las velocidades de degradación sean prácticamente iguales demuestra que a esta concentración de electrolito soporte se ha alcanzado la máxima velocidad de eliminación de DQO, si se quiere aumentar esta velocidad de degradación pues se tendrá que elevar la concentración de electrolito de soporte.

La evaluación del comportamiento general de la DQO a todas las intensidades de corriente aplicadas se muestra en la Figura 25 y se demuestra que el comportamiento de la DQO a

intensidad de corriente 4A adquiere una tendencia exponencial cuando también se ha incrementado la concentración del electrolito soporte.

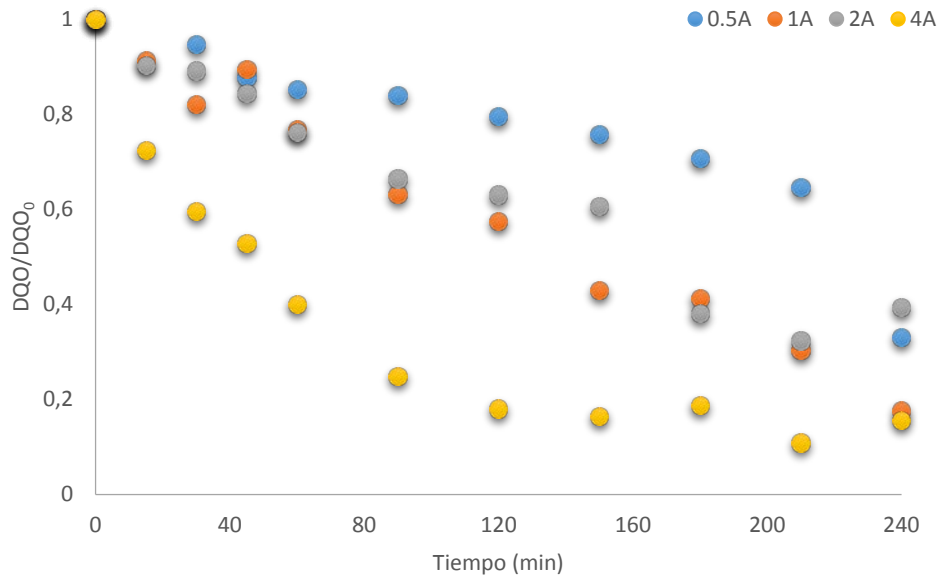


Figura 20. Evolución general de la DQO a diferentes intensidades de corriente en el tratamiento a 60L/h y concentraciones de electrolito soporte diferentes

Al igual que en los ajustes de concentración, se puede realizar los ajustes de las curvas de DQO para modelizar su evolución en el tiempo, así

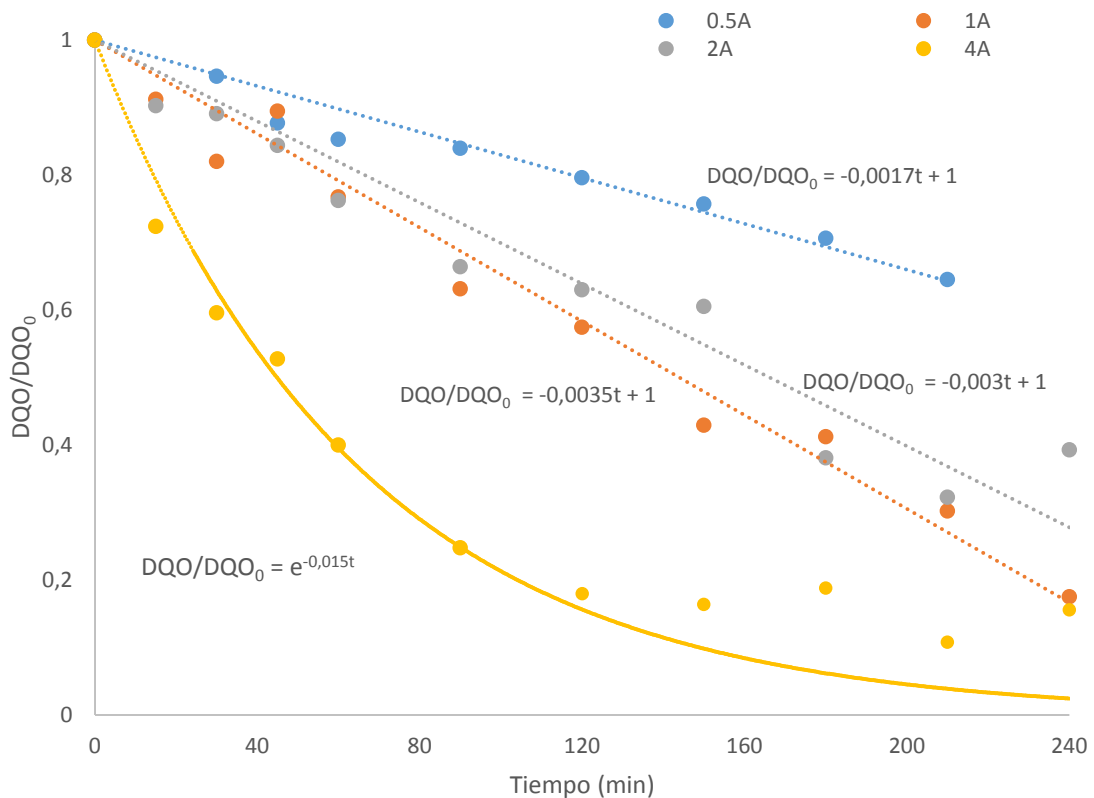


Figura 21. Ajuste de las curvas de la variación de la DQO con la intensidad de corriente; se ha omitido el último punto de la curva a 0.5A por estar desviado del comportamiento general

En la figura anterior se muestran los ajustes de los datos experimentales de la DQO y se deduce que el comportamiento experimental obedece a las siguientes expresiones ajustadas

$$\begin{array}{ll}
 0.5: & \frac{DQO(t)}{DQO_0} = -0.0017t + 1 \quad \text{Lineal} \\
 1A: & \frac{DQO(t)}{DQO_0} = -0.0035t + 1 \quad \text{Lineal} \\
 2A: & \frac{DQO(t)}{DQO_0} = -0.0030t + 1 \quad \text{Lineal} \\
 4A: & \frac{DQO(t)}{DQO_0} = e^{-0.015t} \quad \text{Exponencial}
 \end{array}$$

Como no hay transición de mecanismos cinéticos en una sola intensidad de corriente, no se puede calcular tiempos críticos, pero si se puede decir que cuando la degradación de DQO obedece a un comportamiento lineal, el sistema está controlado por la transferencia de electrones y el comportamiento exponencial obedece un mecanismo cinético controlado por la transferencia de masa.

3.5.3 En el carbono orgánico total

Se han medido las muestras a 240min de todos los tratamientos y se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 6. Resultados de la medición de COT para las muestras tratadas a 240min y de la solución madre de propranolol comercial

Tratamiento (240min)	COT (mg/L)
2A	43,32
4A	32,75
Solución madre 100mg/L	208,92

Como se puede notar, el carbono orgánico total de la disolución al término del tratamiento electroquímico ha disminuido con el aumento de la intensidad de la corriente aplicada, lo cual es lógico ya que una mayor intensidad degradaría más carbono orgánico, pero entre 2A y 4A que se han aplicado no hay tanta diferencia de concentraciones de COT, lo que nos lleva a pensar en que ya se ha alcanzado un límite de degradación con esta intensidad.

Pues, si se toma como referencia el valor de COT de la solución madre de 100mg L⁻¹ de propranolol comercial, se puede estimar la concentración total de materia orgánica junto a este y compararla con la concentración medida a 240 minutos, de este modo si se calcula la concentración de carbono orgánico que generan los 100mg L⁻¹ de propranolol, se tiene que

$$100 \frac{\text{mg propranolol}}{\text{L}} \times \frac{12 \times 16 \text{mg C}}{295.45 \text{mg propranolol}} = 64.98 \frac{\text{mg C}}{\text{L}}$$

Es decir, 100mg L^{-1} de propranolol generarán 64.98mg L^{-1} de carbono total. La medición experimental de COT fue de 208.92mg L^{-1} , por lo tanto:

$$208.92\text{ mg C/L} - 64.98\text{ mg C/L} = 143.93\text{ mg M.O./L}$$

La diferencia entre estos dos valores expresa la concentración media de todas las especies orgánicas presentes en la disolución de propranolol comercial, lo cual nos lleva a pensar que puede tratarse del excipiente almidón de maíz que es poco soluble en agua (0.1-1%) pero suficiente como para tener la concentración calculada o cualquiera de los excipientes descritos en la Tabla 1.

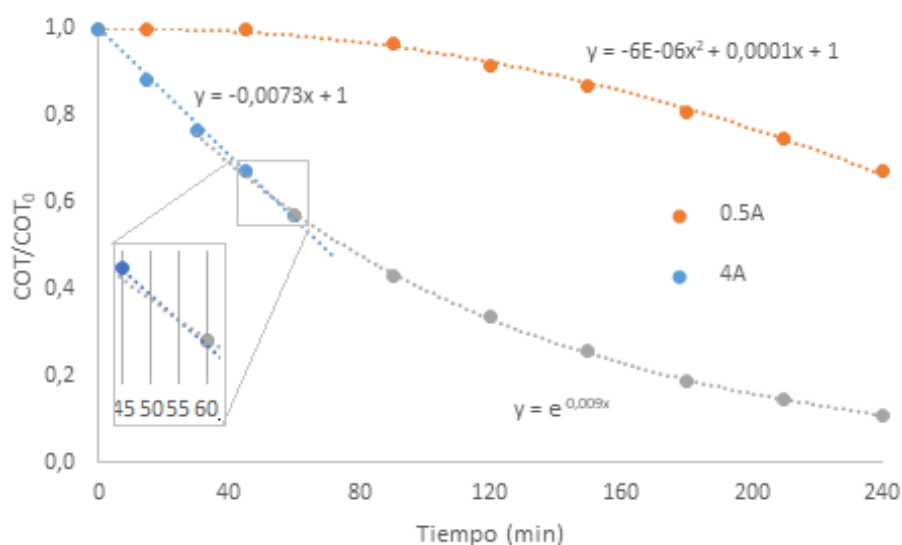


Figura 22. influencia de la intensidad de corriente en la eliminación de COT a 0.5A y 4A a caudal fijo.

La Figura 22 muestra claramente los diferentes comportamientos de degradación del carbono orgánico total en el sistema. Mientras que a 0.5A se ha mantenido invariable dentro de los primeros 45 minutos y decae lentamente en el tiempo de tratamiento restante, a 4A la situación es completamente diferente ya que dentro de los primeros 60 minutos de tratamiento parece decaer de forma lineal y exponencial para el resto del tratamiento.

Claramente se denota que la mayor eficiencia en la remoción de COT se la logra a 4A ya que se obtiene una fracción restante menor a 0.2 en comparación al tratamiento a 0.5A donde la fracción restante está alrededor de 0.7 a los 240 minutos de tratamiento.

Como se ha mencionado para el tratamiento a 4A, se han separado los puntos de datos en el comportamiento lineal y en el comportamiento exponencial, se han extrapolado los ajustes de cada una de ellas y dichas curvas se cruzan en un punto que es el tiempo crítico; para nuestro caso es alrededor de 55min.

	Lineal	Exponencial	Cuadrático
0.5A:	--	---	$\frac{COT(t)}{COT_0} = -6. \times 10^{-6} t^2 + 0.0001 t + 1$
4A:	$\frac{COT(t)}{COT_0} = -0.0073 t + 1$	$\frac{COT(t)}{COT_0} = e^{-0.009 t}$	Tiempo crítico (min) 48.26

El comportamiento de la degradación del carbono orgánico total se puede calcular mediante estas ecuaciones ajustadas. El comportamiento de la degradación a 0.5A no obedece a una relación lineal, sino que se ajusta de mejor manera a un comportamiento de curva cuadrática, esto probablemente es debido a los mecanismos de degradación de la materia orgánica que allí se encuentra ya que no solo se tiene propranolol en la mezcla acuosa a tratar.

El tiempo crítico calculado mediante la resolución del sistema de ecuaciones para 4A da como resultado 48.26 minutos.

3.5.3.1 Determinación del coeficiente de transferencia de materia

Se han obtenido los siguientes datos para la ecuación

$$\frac{COT(t)}{COT_0} = e^{-0.009t}$$

Tabla 7. Coeficiente de transferencia de materia para el COT a 4A y 60L/h

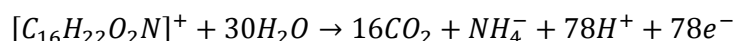
Q_v (L/h)	I (A)	k (m/s)
60	4	5.84×10^{-6}

3.5.4 En el rendimiento farádico

3.5.4.1 Rendimiento farádico en función de la concentración de propranolol

Se ha calculado los rendimientos farádicos de cada uno de los tratamientos electroquímicos, para esto se han realizado los siguientes cálculos para el tratamiento a 0.5A y tiempo de tratamiento de 15min con la ecuación (33):

Para el mecanismo de reacción



Datos:

$$V = 1L \quad C_0 = \frac{89.4mg}{L} = 3 \times 10^{-4} M \quad I = 0.5A \quad t = 900s$$

$$C_{15min} = \frac{82.8mg}{L} = 2.8 \times 10^{-4} M$$

$$\phi = \frac{78 \times 96485 \text{ C/mol} \times 1L(3 \times 10^{-4}M - 2.8 \times 10^{-4}M)}{0.5A \times 900s}$$

$$\phi = 0.368$$

Lo que quiere decir que para el tiempo de tratamiento de 15min (900s) se ha aprovechado solamente la fracción de 0.368 de la carga de los 0.5A que se ha aplicado al sistema para la transformación del propranolol en dióxido de carbono y amonio.

Con este criterio se han calculado los rendimientos farádicos de todos los tratamientos realizados y de los cuales se deduce que no sobrepasan la fracción 0.5, esto quiere decir que de todas las intensidades de corriente a las que se ha sometido al sistema, menos de la mitad de cada una se ha utilizado para la reacción que descompone el propranolol.

Estos resultados nos hacen pensar que existen otras especies que están tomando la fracción de intensidad de corriente restante en reacciones secundarias, como lo son la reacción del agua para producir oxígeno y la producción de iones peroxodisulfato. Pero esto sucede desde el inicio del tratamiento, lo cual sugiere que existen otras moléculas presentes junto al propranolol, es decir, muy probablemente son parte de los excipientes del medicamento comercial.

También se denota que el mayor rendimiento farádico se alcanza a 0.5A y el más bajo se lo obtiene en el tratamiento a 4A y en ambos casos decae hasta valores insignificantes.

Además, en los tratamientos que aplican intensidades más altas, los rendimientos farádicos son más bajos y tienden a los mismos valores ya que la concentración restante en la solución es casi nula.

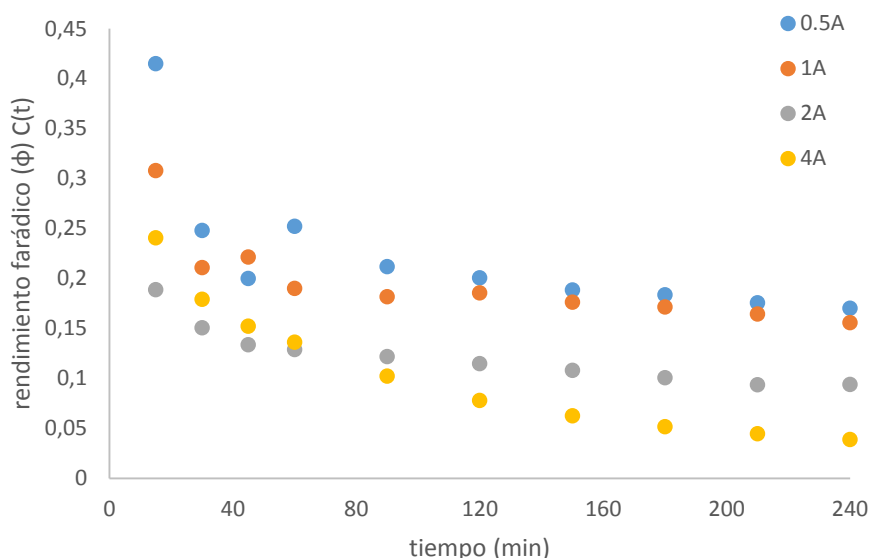
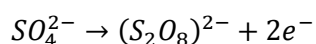
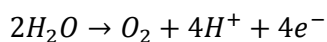


Figura 23. Representación gráfica del rendimiento farádico en función de la concentración medida de propranolol en solución a diferente intensidad de corriente y $2g L^{-1}$ de electrolito soporte.

En la Figura 23 se representa la evolución del rendimiento farádico referido a la oxidación total del propranolol frente al tiempo para varias intensidades de trabajo. Como puede observarse, el rendimiento eléctrico inicialmente está en torno al 40% en todos los casos, disminuye con el tiempo hasta estabilizarse aproximadamente a partir de los 60 minutos de tratamiento.

Además, el rendimiento final alcanzado es similar para menores intensidades de 0.5A y 1A; para 2A y 4A disminuye.

Este comportamiento depende de los mecanismos de reacción y de la intensidad aplicada, por ejemplo, a intensidades de corriente inferiores a la límite, el efecto de las reacciones secundarias sobre la reacción principal es siempre el mismo. Para intensidades iguales o superiores a 2A el proceso opera a intensidades superiores a la límite por lo que las reacciones secundarias ganan más preferencia que la reacción principal con el aumento de la intensidad.



3.5.4.2 Rendimiento farádico en función de la demanda química de oxígeno:

Los cálculos para 0.5A a 30 minutos de tratamiento, con un litro de solución son:

$$DQO_0 = \frac{410.3mg}{L} = 0.0128M O_2$$

$$DQO_0 = \frac{388.4mg}{L} = 0.0121M O_2$$

$$t = 1800s$$

Y aplicando la ecuación (34)

$$\phi = \frac{4 \times 96485 C/mol \times 1L(0.0128 - 0.0121)}{0.5A \times 1800s}$$

$$\phi = 0.293$$

Este rendimiento significa que a 0.5A la fracción de carga que se utiliza para llevar a cabo la oxidación de toda la materia es 0.293, el resto se ha ocupado en reacciones secundarias.

En general, exceptuando valores negativos debido a errores aleatorios y sistemáticos, se puede confirmar que los valores de rendimiento farádico en función del DQO son mayores a los que están en función de las concentraciones de propranolol. Es algo que ya se había vaticinado y por lo tanto confirma la existencia de otras especies en solución que son susceptibles de oxidarse y cuya única procedencia es del medicamento comercial cuya presentación es en tabletas con sus respectivos excipientes.

Bajo esta observación se procederá a realizar un ensayo de carbono orgánico total (COT) a las muestras resultantes al final del tratamiento.

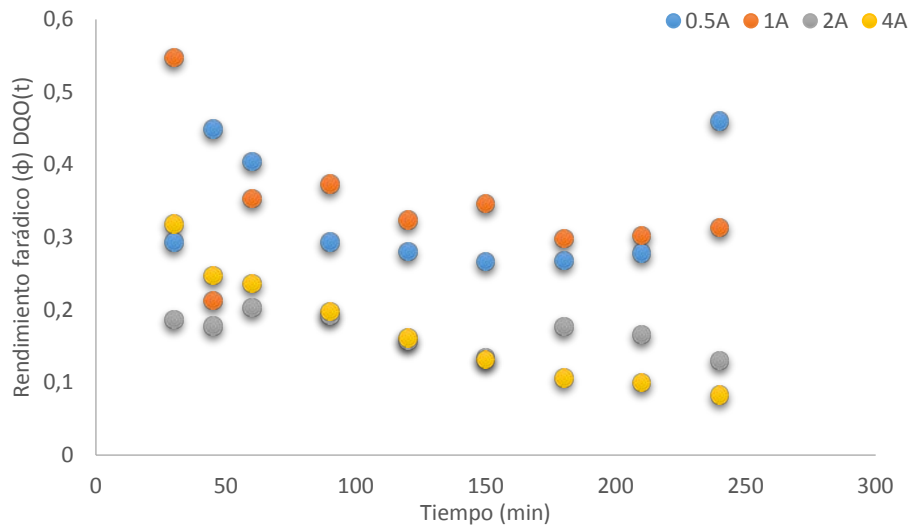


Figura 24. Representación gráfica del rendimiento farádico en función de la DQO resultante de las soluciones a diferentes intensidades de corriente y $2g L^{-1}$ de electrolito soporte.

3.5.5 En el potencial del sistema

Al arrancar el tratamiento, se fija la intensidad de corriente determinada y se toma nota del potencial de celda en tiempo cero y se observa su evolución en cada instante de toma de muestra y datos, es así, que en cada caso el potencial de celda disminuye conforme el tratamiento avanza y al final de este la caída del voltaje es más lenta y casi estable en varios casos como se aprecia

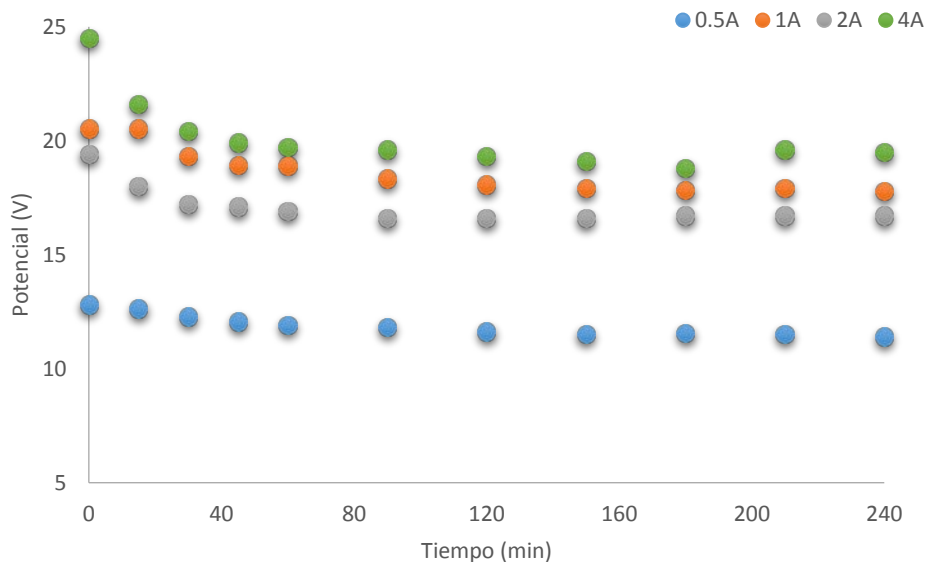


Figura 25. Evolución del potencial de celda a diferentes intensidades de corriente a $2g/L$ de electrolito de soporte

Dado que el potencial inicial es mayor cuanto mayor es la intensidad de corriente por la caída óhmica. La característica general que se muestra en la figura anterior es que conforme se incrementa la intensidad de corriente aplicada al sistema, el potencial de celda a tiempo cero es mayor y siempre tiende a la baja rápidamente dentro de los primeros 45 minutos de tratamiento, después decae lentamente hasta los siguientes 90 minutos para luego ser prácticamente constante en lo que resta del tratamiento.

Esta tendencia a la baja es más notoria a altas intensidades de corriente, debido a que la caída óhmica disminuye con el aumento de la temperatura y éste es más notorio a intensidades altas.

3.5.6 En el pH del sistema

El pH del sistema se esquematiza en las siguientes figuras

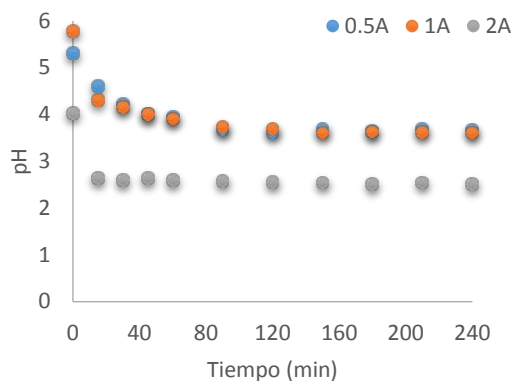


Figura 26. Evolución del pH de la solución frente al tiempo a intensidades de corriente diferentes a 2g/L de electrolito soporte.

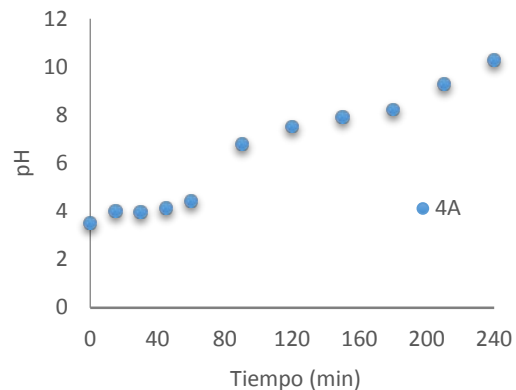


Figura 27. Evolución del pH de la disolución a 4A (8g/L de electrolito soporte)

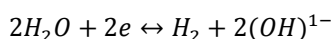
Analizando las figuras se muestra que la evolución del pH es muy rápida dentro de los primeros 15 minutos de tratamiento y cuyo valor oscila entre 4 y 6 para el instante en que el tiempo es cero, esta variación se puede deber al hecho de que el electrodo se activa previamente con ácido sulfúrico 0.5M y pueden quedar residuos de ácido en el sistema que provocan que el pH sea más bajo.

Exceptuando esta condición, se puede mostrar que el comportamiento del pH en las diferentes intensidades de corriente aplicadas al sistema es el mismo para los tres casos, donde la caída rápida se vuelve lenta a partir de la primera media hora de tratamiento y se mantiene estable hasta el final.

El hecho de haber aplicado una intensidad de corriente de 2A al sistema provoca que el pH decaiga mucho más rápido en comparación a 0.5A y 1A, pero se estabiliza a menor tiempo.

Este comportamiento se puede atribuir a que la velocidad de las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción del agua es mayor al aumentar la intensidad de corriente aplicada y generar productos de reacción que luego de transcurrida la primera hora del tratamiento (para 0.5A y 1A) y 15 minutos para 2A llegan a un equilibrio entre todas las especies generadas, es decir, la concentración de las especies producto de la electrólisis del agua se mantiene.

Por otra parte, la evolución del pH a 4A muestra que su valor ha subido súbitamente hasta un valor de 10 al final del tratamiento, lo cual demuestra que han tomado lugar la reacción de electrólisis del agua en el cátodo.



Este aumento del pH puede deberse a que a esta intensidad aplicada, la generación de radicales hidroxilo es muy alta y dichos radicales se invierten en la oxidación de propranolol y por tanto, la generación de protones en el ánodo es menor mientras que la generación de hidroxilos en el cátodo siempre aumenta con la intensidad, debido a esto, el balance global de las especies indica un aumento de la concentración de iones hidróxido, con lo que aumenta el pH, razón por

la cual se opta por la utilización de una membrana catiónica para separar los iones hidróxido generados.

3.5.7 En la conversión del sistema

La conversión del sistema se puede calcular fácilmente mediante la ecuación (12)

$$X = 1 - \frac{C(t)}{C(0)}$$

De la cual se obtiene la gráfica

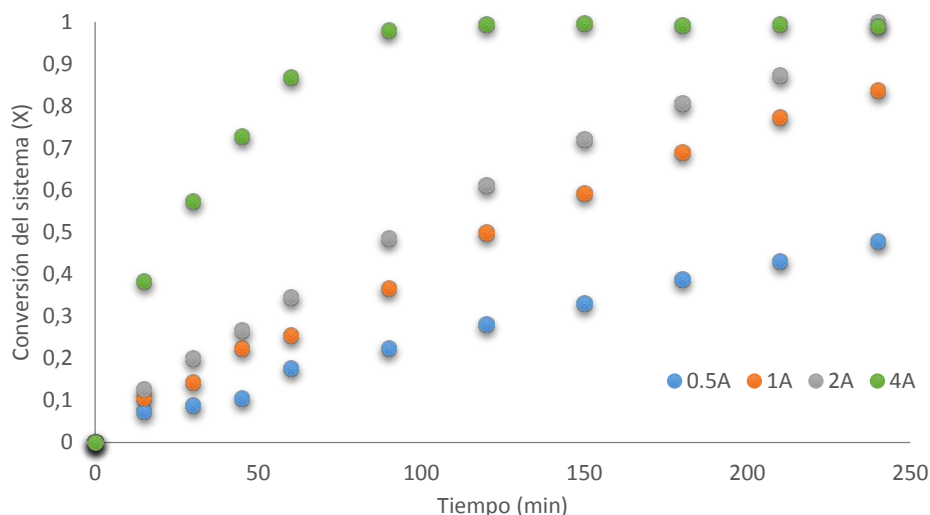


Figura 28. Variación de la conversión del sistema a 60L/h con diferente intensidad de corriente.

Pues la Figura 28 muestra claramente que la conversión del sistema en el bulk es pequeña a bajas intensidades de corriente; concretamente a 0.5A tiene un valor aproximado de 0.5 en 240 minutos de tratamiento y varía de forma lineal con el tiempo, mientras que a 4A se evidencia que la conversión es completa cuando se alcanzan los primeros 90 minutos y su variación es de forma logarítmica. Las intensidades de corriente intermedias entre 0.5A y 4A indican que la conversión es casi completa al final del tratamiento y su variación es casi lineal con un ligero comportamiento logarítmico en los últimos treinta minutos de tratamiento.

Esta variación en la forma de las curvas se explica porque la intensidad de corriente ha sobrepasado a la intensidad límite y ha degradado casi todo el propranolol a 4A y produce reacciones secundarias como la reducción del agua que ha modificado el pH como ya se ha visto anteriormente.

3.6 Efecto de la concentración de electrolito soporte

La conductividad que presenta la disolución de 100mg L⁻¹ de propranolol es 37.3μS cm⁻¹, este valor es muy bajo para que el tratamiento electroquímico haga efecto a proporción considerable, por lo que es necesario aumentar la conductividad de la disolución por adición de un electrolito soporte cuya función es aumentar la conductividad, pero no influye en las reacciones electroquímicas, dicho electrolito es sulfato de sodio.

Entre muchas sales que se pueden escoger para que actúen como electrolito soporte (Velegraki, Balayiannis, Diamadopoulos, Katsaounis, & Mantzavinos, 2010) citan en su estudio que han comparado la conversión de la oxidación electroquímica de una disolución de ácido benzoico

150mg L⁻¹ con nitrato de sodio, cloruro de sodio y sulfato de sodio; mostrando que la mejor conversión se ha logrado con la utilización de este último con un valor de 0.35 frente a 0.23 con nitrato de sodio y 0.15 con cloruro de sodio; por esta razón se ha utilizado sulfato de sodio como electrolito soporte.

Se analizará la influencia de éste en el comportamiento del sistema

3.6.1 En la concentración de propranolol

La figura siguiente muestra que la concentración de propranolol no ha variado significativamente debido al aumento del electrolito soporte, es decir, no tiene influencia en la velocidad de degradación de la molécula, pero se puede observar que a 2g L⁻¹ la evolución de la concentración es siempre lineal, mientras que a 4g L⁻¹ ya se muestra un comportamiento exponencial al final del tratamiento, y básicamente las concentraciones a 240min son las mismas dentro del rango de concentración de electrolito soporte utilizado.

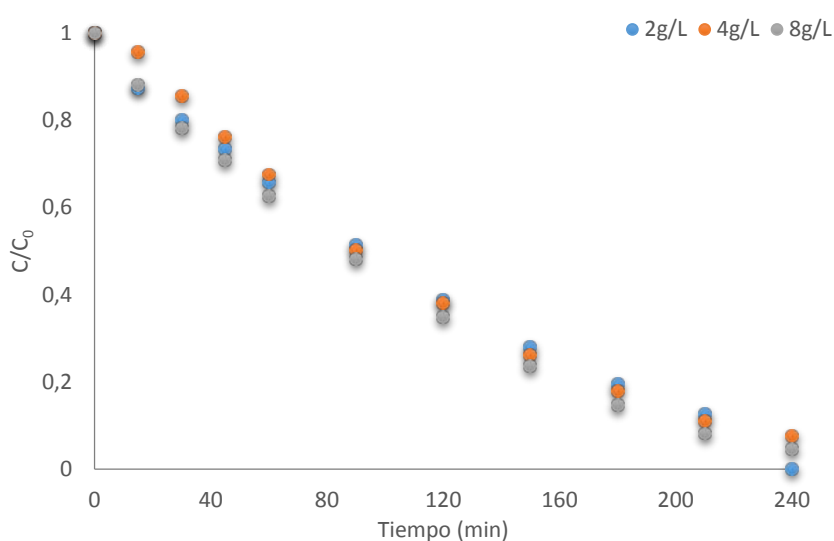


Figura 29. Evolución de la concentración de propranolol en función del electrolito soporte a 60L/h

Con la variación de electrolito soporte se puede decir que la degradación de propranolol está dominada completamente por la transferencia de electrones a 2 g L⁻¹ y en transición a una cinética controlada por la transferencia de materia a 4 g L⁻¹ y 8 g L⁻¹.

3.6.2 En la demanda química de oxígeno

La figura siguiente muestra la evolución de la DQO en función del tiempo y la concentración de electrolito soporte a una intensidad de corriente fija.

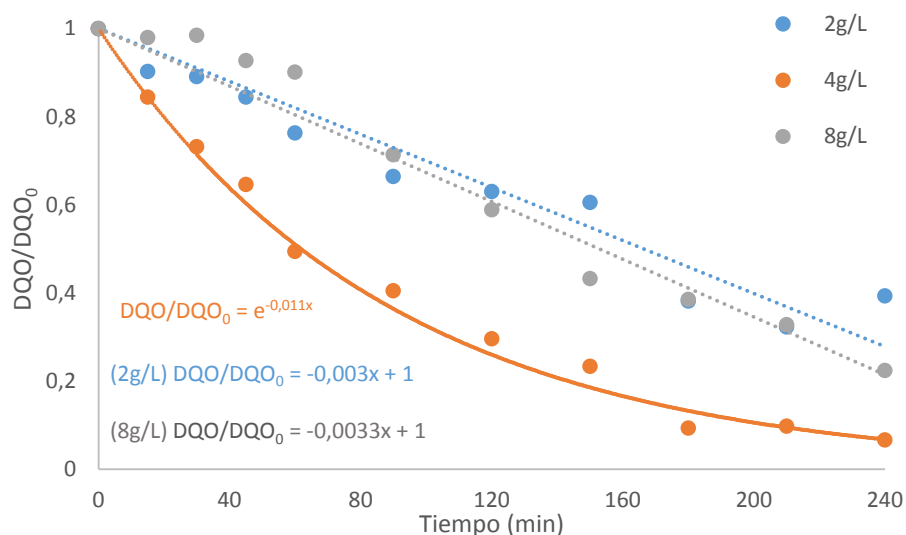
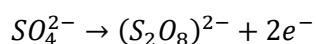


Figura 30. Evolución de la DQO a diferentes concentraciones de electrolito soporte a 2A y 60L/h

A pesar de que se observan desviaciones en las curvas de DQO se puede decir que se denota una tendencia en las curvas y es que la concentración de materia oxidada es cada vez menor conforme avanza el tratamiento y disminuye de forma lineal.

Particularmente, en este gráfico se denota una situación en la que la DQO a 4g L⁻¹ es mayor que la que se obtiene a 8g L⁻¹, esto se explicaría por el hecho de que al aumentar la concentración de electrolito soporte prevalece la reacción de formación del ion peroxodisulfato sobre al oxidación del agua



Dicho ion influye en el proceso electroquímico ya que se forma en las cercanías de la superficie del electrodo y es capaz de formar ácidos carboxílicos bien en el bulk o cerca de la superficie del electrodo (Samet et al., 2010); entonces se favorece esta reacción sobre la de oxidación del propranolol.

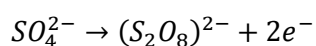
3.6.3 En el carbono orgánico total

Aquí se estudiará el efecto de la variación de la concentración del electrolito soporte a una intensidad de corriente constante

Tabla 8. Efecto de la variación del electrolito soporte sobre el COT a intensidad constante de 2A

Tratamiento (240min)	COT (mg/L)
2g/L	13,97
4g/L	20,37
8g/L	43,32

Al mantener constante la intensidad aplicada al sistema y variando la concentración de electrolito soporte, al aumentar ésta lo hace también la concentración de carbono orgánico total al final del tratamiento, por lo que el proceso de degradación empeora. Esto se debe a que la reacción de oxidación electroquímica del sulfato para producir peroxodisulfato



Esta reacción se produce a potenciales más bajos que los necesarios para producir radicales hidroxilo, por lo tanto, si se aumenta la concentración de electrolito soporte a intensidad constante, la reacción de formación de peroxodisulfato se ve favorecida, pero su poder oxidante es menor que el de los radicales hidroxilo.

3.6.4 En la conversión del sistema

La Figura 28 muestra la evolución de la conversión del sistema a 2A y varias concentraciones de electrolito soporte; se denota que no hay un efecto significativo en la conversión ya que las curvas están muy juntas y el grado de conversión es ligeramente más grande conforme la concentración de electrolito soporte es más alta.

3.7 Efecto del caudal de tratamiento

La variación del caudal en el sistema (10; 60; 100L h⁻¹) provoca que se vean afectadas las condiciones hidrodinámicas, por lo tanto, variará el coeficiente de transferencia de materia y por ende la cinética del proceso electroquímico. Evaluaremos su influencia en varios parámetros del sistema.

3.7.1 En la concentración de propranolol

La Figura 32 muestra la variación del caudal a 10; 60 y 100L/h y la intensidad de corriente de 4A y 8g L⁻¹ de electrolito de soporte, donde prácticamente no hay cambio en este rango de variación, es decir, el sistema está trabajando a condiciones sobre la intensidad de corriente límite y por esta razón la concentración de propranolol en la superficie del electrodo es nula, es decir, no existe capa límite por lo que las condiciones hidrodinámicas no tienen ningún efecto bajo estas circunstancias.

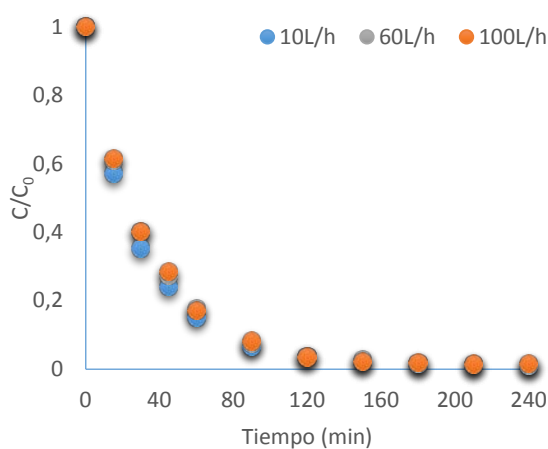


Figura 31. Influencia del caudal en la concentración de propranolol 4A (8g/L electrolito soporte; Membrana)

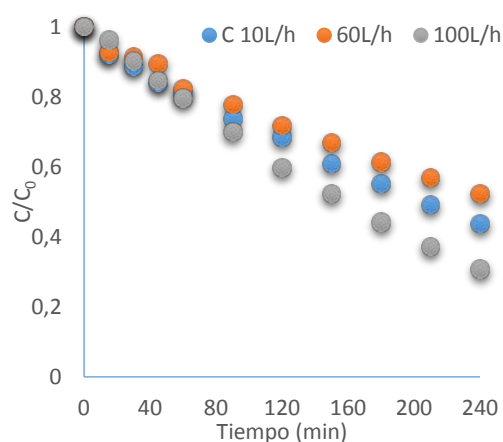


Figura 32. Influencia del caudal en la concentración de propranolol a 0.5A (2g/L de electrolito soporte)

Cada una de las dos figuras anteriores no muestran una marcada influencia del caudal a intensidades bajas y altas del tratamiento ya que en cada gráfica las curvas se superponen y la diferencia en la forma de entre Figura 31 y 32 es debida a la intensidad de corriente aplicada que ya se explicó anteriormente.

Ahora, los ajustes de las curvas se muestran en la figura siguiente, donde se confirma que tienen un comportamiento exponencial del cual se puede afirmar que a 4A domina la transferencia de materia y por lo tanto se determinará el coeficiente de transferencia de materia.

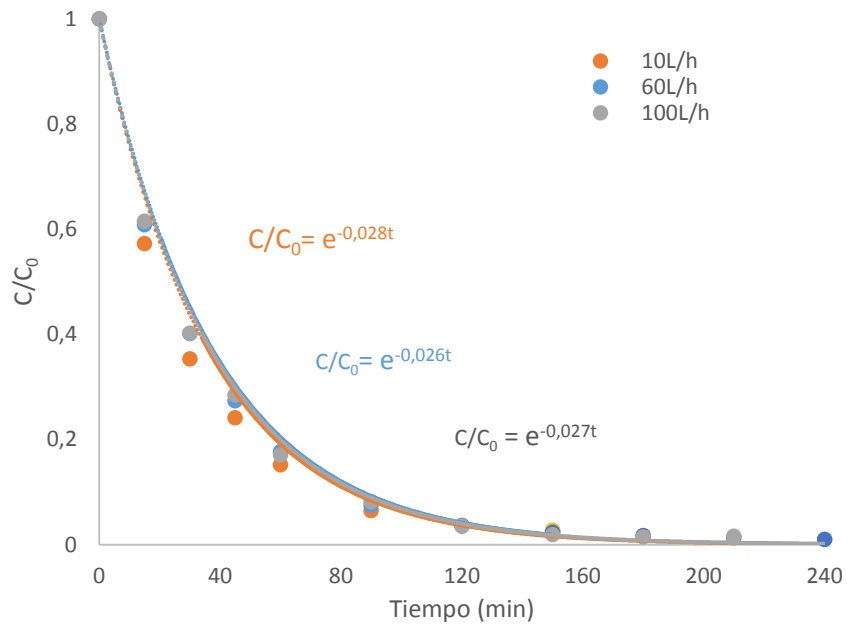


Figura 33. Ajuste de la variación de la concentración con los caudales a 4A

3.7.1.1 Determinación del coeficiente de transferencia de materia

Usando la ecuación (35) y las ecuaciones del ajuste obtenidas en la Figura 33 se obtiene:

Tabla 9. Coeficientes de transferencia de materia a diferentes caudales a 4A

Q_v (L/h)	I (A)	k (m/s)
10	4	1.94×10^{-5}
60	4	1.76×10^{-5}
100	4	1.82×10^{-5}

Los coeficientes de transferencia de materia calculados experimentalmente para los tres caudales muestran que hay muy poca diferencia entre ellos a 4A, lo que demuestra que el aumento del caudal no tiene casi ningún efecto significativo cuando se trabaja a intensidades mayores a la intensidad límite; esto corrobora el hecho de que no existe efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre el sistema.

3.7.2 En el carbono orgánico total:

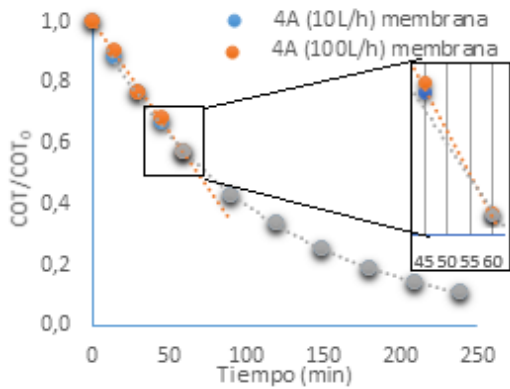


Figura 34. Influencia del caudal en la evolución del COT a 4A; 8g/L electrolito soporte

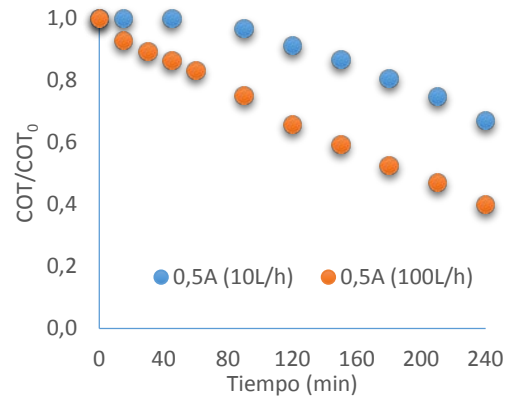


Figura 35. Influencia del caudal en la evolución del COT a 0,5A; 2g/L electrolito soporte

El mecanismo de eliminación del COT del sistema es diferente y depende tanto de la intensidad de corriente aplicada como del caudal de la disolución tratada, es así que en la Figura 34 a intensidades de corriente altas, la variación del caudal no afecta en nada al sistema; lo que indica que el sistema ha degradado a la máxima velocidad posible de eliminación de COT y en la Figura 35 la degradación de COT es más lenta a intensidades bajas y depende del caudal y es un poco más rápida que a 10L h^{-1} .

Así mismo, en la Figura 34 se ha hecho un acercamiento a la zona donde se cambian los comportamientos de lineal a exponencial, que es donde la intensidad de corriente aplicada es la intensidad límite, por lo tanto, el tiempo crítico estará entre 55 y 60 minutos.

3.7.3 En la conversión del sistema

En la conversión del sistema que se muestra en la Figura 36 se observa que el valor alcanzado al final del tratamiento no difiere en gran medida entre los tres caudales experimentados a una intensidad de corriente de 0,5A (0,4 a 0,6 aproximadamente).

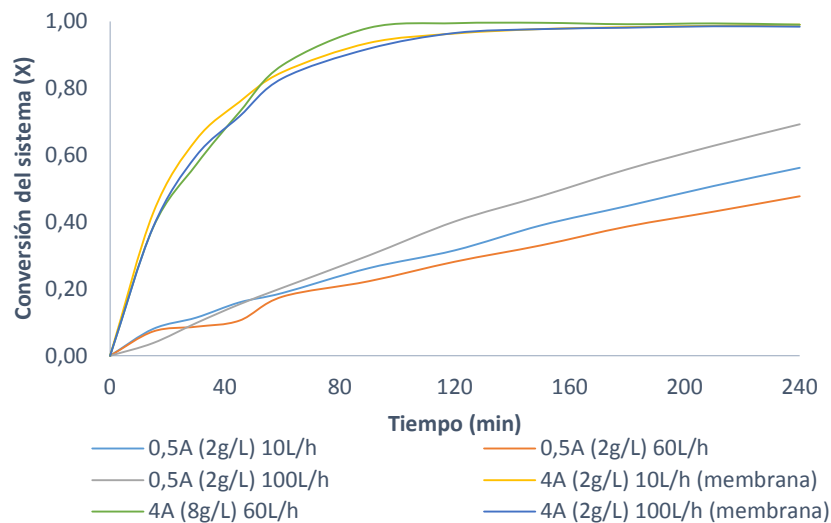


Figura 36. Evolución de la conversión del sistema en función del caudal de tratamiento

Mientras que para la conversión a los mismos caudales a 4A la diferencia entre éstos es nula y la forma de las curvas entre 0.5A y 4A con diferentes caudales se debe a la intensidad de corriente aplicada como ya se ha explicado anteriormente.

3.8 Efecto del uso de una membrana catiónica.

3.8.1 En la concentración de propranolol

Como es la tónica en este trabajo, a 4A ya se ha excedido la intensidad de corriente límite y no existe diferencia entre el uso y no uso de membrana, como se puede verificar en la siguiente figura

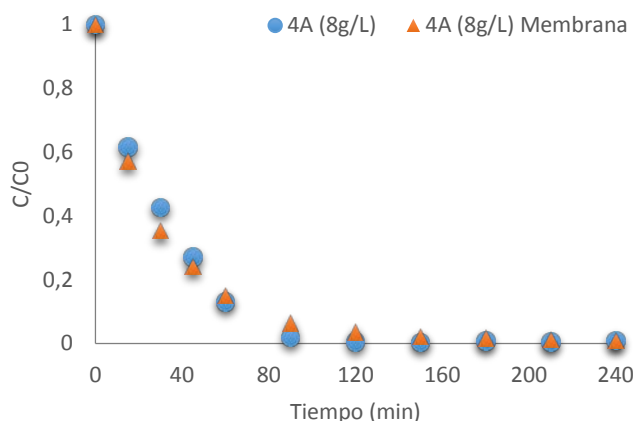


Figura 37. Evolución de la concentración con el uso de una membrana catiónica como separador

Si se compara el COT con la concentración de propranolol a una determinada intensidad de corriente, se tiene

Tabla 10. Comparación del COT con el uso y no uso de una membrana catiónica a 4A

Tratamiento (240min)	COT (mg/L)
4A	32,75
4A (8g/L) Membrana	19,83

La Tabla 10 demuestra que la presencia de una membrana mejora la eficiencia del proceso ya que disminuye la concentración de COT al final del proceso. Esto se explica debido a que la membrana cumple la función de evitar que las especies intermedias resultantes de la oxidación del propranolol en el ánodo entren en contacto con el cátodo y se reduzcan nuevamente antes de que se logren degradar por completo.

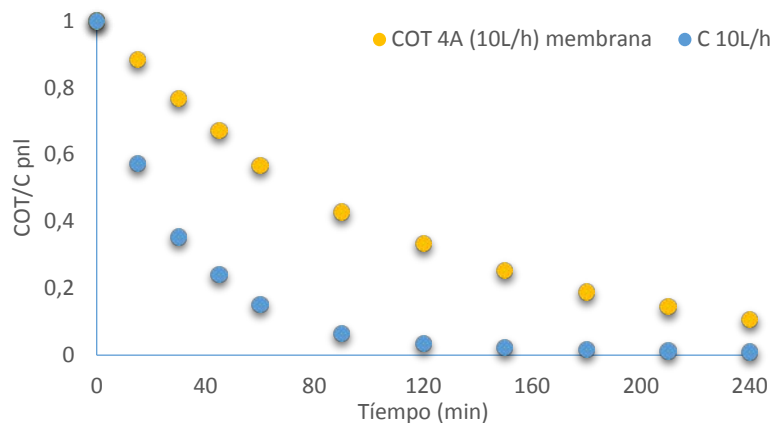


Figura 38. Comparación de la velocidad de degradación de COT y la concentración de propranolol a 4A; 8g/L y 10L/h

La figura anterior muestra que la velocidad de degradación de propranolol es más rápida que la degradación de COT, por lo que a altas intensidades se puede notar esta diferencia y que la concentración de materia orgánica es más grande en comparación al propranolol.

3.8.2 En la conversión del sistema

Como es de esperarse, la Figura 36 muestra que tampoco existe diferencia significativa en la conversión para el uso de una membrana catiónica.

3.9 Evaluación global de los tratamientos

Tanto el voltaje de celda como la DQO y COT poseen valores más grandes que los esperados e influyen directamente en el comportamiento del sistema y en el consumo de energía que si solamente se tratara el propranolol, pero esto nos da una idea más cercana a una muestra real, que es una mezcla más compleja que solamente una molécula por degradar sin la presencia de componentes extras que alteren su comportamiento y los mecanismos de degradación que prevalecen para cada componente.

Comparando la influencia de los efectos de la intensidad de corriente, la concentración de electrolito soporte y caudal en la eliminación de una concentración fija de propranolol, se deduce fácilmente que el mayor efecto en el sistema lo causa la intensidad de corriente mientras que el efecto del resto de parámetros es relativamente pequeño, por lo tanto se puede prescindir de esos pequeños efectos y comparar los que más influencia tienen en el comportamiento del sistema, así se obtiene la Figura 39.

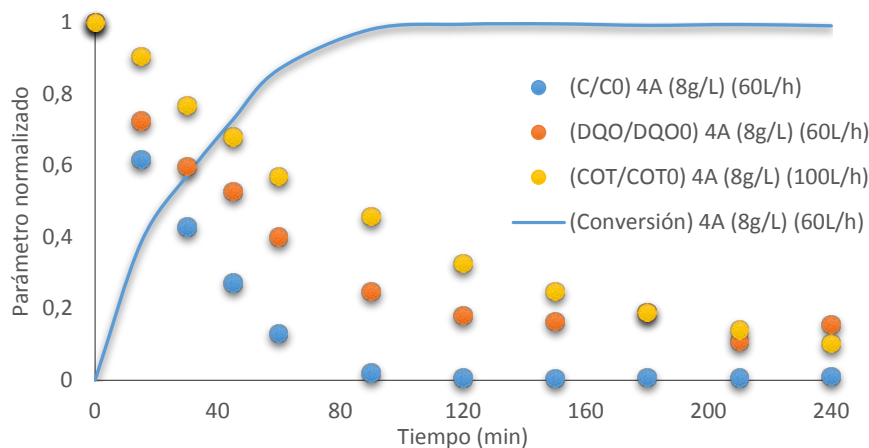


Figura 39. Comparación de todos los parámetros analizados en el tratamiento de propranolol a 4A

Se puede ver claramente la evolución de cada uno de los parámetros medidos y sus respectivas proporciones de eliminación y en orden creciente de velocidad de degradación se tiene:

1. Degradación del COT (más lenta)
2. Degradación de la DQO
3. Degradación del propranolol (más rápida)

Lógicamente, la velocidad de degradación del COT y DQO tienen que ser más lentas que la velocidad de degradación de la concentración de propranolol ya que esta última solo toma en cuenta a la molécula, pero como se ha deducido anteriormente existen más especies en la disolución que son materia orgánica susceptible de oxidar (provenientes de los excipientes) y que dan una medición mayor a la esperada de COT y por lo tanto, de DQO; además los mecanismos de degradación de cada molécula son diferentes, por lo que no se puede asegurar la mineralización completa de las especies presentes, lo cual aporta a dicha diferencia de velocidad de degradación.

La misma gráfica muestra la evolución de la conversión a 4A y es rápida, ya que es completa dentro de los primeros cien minutos de tratamiento.

Sin embargo, si analizamos la Figura 40 nos damos cuenta de que la conversión del sistema llega a ser la unidad al término del tratamiento, por lo tanto, resulta mejor para obtener la conversión total del sistema ya que la intensidad de corriente es 2A.

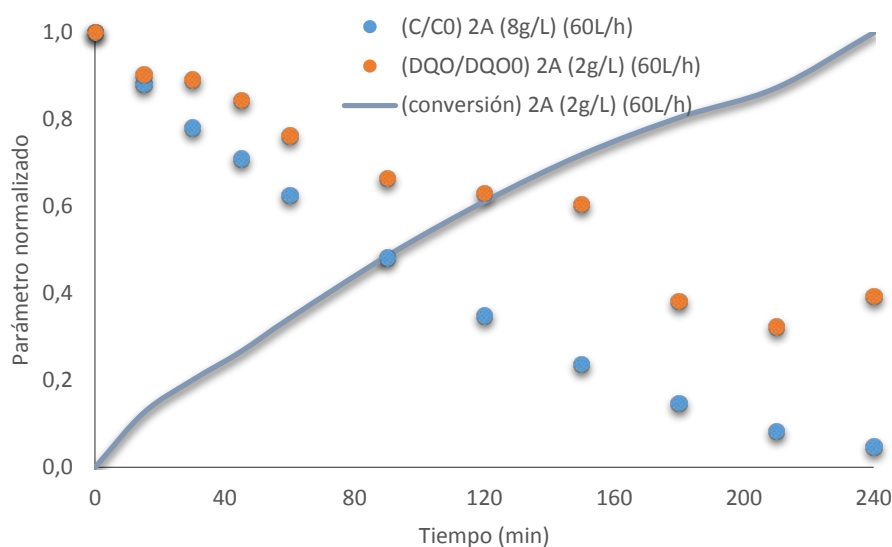


Figura 40. Comparación de todos los parámetros analizados en el tratamiento a 2A

Al mismo tiempo de tratamiento, la concentración decae hasta valores prácticamente insignificantes, pero el DQO es mayor y solo ha decaído hasta una fracción poco menor a 0.4 por lo que se tendrá que evaluar dicho parámetro comparándolo con la normativa vigente para aguas residuales tratadas.

La Figura 41 por su parte, muestra que el tratamiento a 0.5A no es suficiente para eliminar el propranolol, la DQO y tampoco tiene buena conversión, que solamente alcanza un valor de alrededor de 0.5, por lo que queda descartado como tratamiento.

Por el contrario, el tratamiento a 1A es más eficaz para eliminar propranolol y DQO ya que la fracción restante de cada una de ellas en la disolución es ligeramente menor a 0.2 y su conversión acaba siendo aproximadamente 0.9 a los 240 minutos de tratamiento.

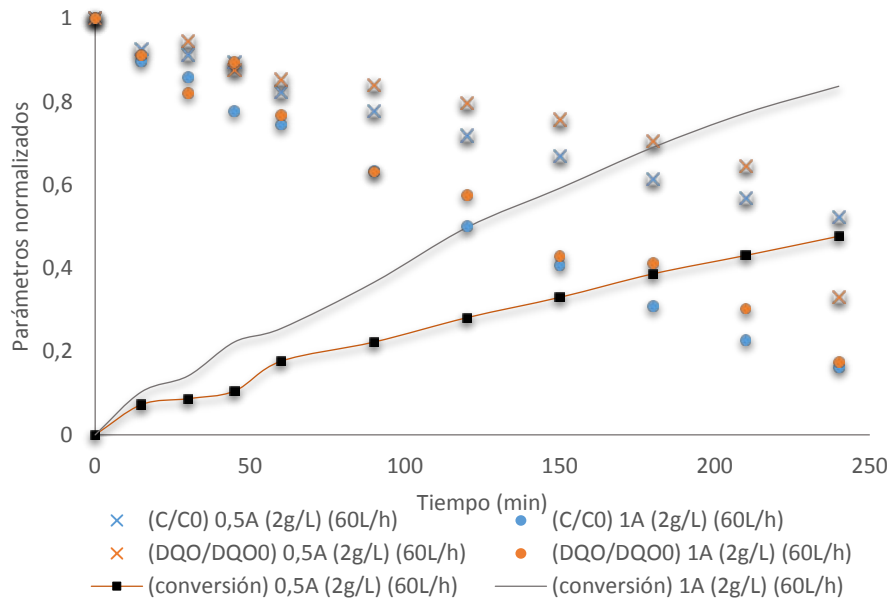


Figura 41. Comparación de todos los parámetros medidos a 0.5A y 1A

3.10 Comparación de coeficientes de transferencia de materia a diferentes caudales

Se compararán los coeficientes de transferencia de materia que se han calculado experimentalmente para el método de la oxidación del ferrocianuro con los caudales trabajados en este estudio y se ha obtenido la siguiente tabla:

Tabla 11. Comparación de los coeficientes de transferencia de materia obtenidos experimentalmente con propranolol con los obtenidos para ferrocianuro

Q_v (L/h)	k (m/s) Ferrocianuro	k (m/s) propranolol
10	$1,85 \times 10^{-6}$	1.94×10^{-5}
60	$5,11 \times 10^{-6}$	1.76×10^{-5}
100	$6,43 \times 10^{-6}$	1.82×10^{-5}

La Tabla 11 muestra que el coeficiente de transferencia de materia es 10 veces más grande para el caso del propranolol con relación al calculado con el ferrocianuro; lo que se explica con el hecho de que éste último está medido a corrientes inferiores a 4A, mientras que se utilizó esta corriente para determinarlo a los diferentes caudales. Éste coeficiente es mejor conforme más grande es su valor, es decir, las condiciones a las que se ha medido la degradación de propranolol son a intensidades de corriente muy superiores a la límite, así el sistema ha alcanzado su máxima velocidad; por esta razón las condiciones hidrodinámicas de 10 a 100 L h⁻¹ no tienen casi ningún efecto en el valor del coeficiente de transferencia de materia para el propranolol.

3.11 Comparación de los rendimientos farádicos calculados

Se comparará los rendimientos farádicos obtenidos mediante ajustes de las curvas de concentración dados en la Tabla 4 y los obtenidos experimentalmente con la ecuación (32)

Así se obtiene la siguiente comparativa:

Tabla 12. Comparación de rendimientos farádicos obtenidos experimentalmente de dos formas diferentes

Intensidad de corriente (A)	Rendimiento farádico (ajuste)	Rendimiento farádico calculado
0.5	0.159	0.175
1	0.144	0.155
2	0.22	0.123

La tabla anterior muestra los rendimientos farádicos que se han calculado de dos maneras diferentes pero que llevan gran similitud a corriente de 0.5A y 1A pero ha fallado en la corriente de 2A, esto se debe a que el ajuste de las ecuaciones se hizo en valores cercanos a la intensidad límite y el ajuste ha tenido que hacerse parcialmente para la fracción de tratamiento donde el sistema aún es controlado por la transferencia de materia y se ha ajustado con pocos datos, razón por la cual no hay similitud. Por último, la determinación de los rendimientos farádicos depende de la apreciación de lector para determinar el tipo de ajuste que se vaya a aplicar.

CAPÍTULO 4

4 Conclusiones

- Se ha estudiado el efecto de diferentes parámetros de operación, como la intensidad de corriente aplicada, la concentración de electrolito soporte, el caudal y la presencia de una membrana en la eliminación de propranolol mediante oxidación en un reactor electroquímico provisto de un electrodo de diamante dopado con boro. Para ello se ha seguido la evolución de diferentes parámetros de operación del reactor como la concentración de propranolol, la demanda química de oxígeno, el carbono orgánico total y el rendimiento eléctrico, además de otras variables como el voltaje y el pH.
- La intensidad de corriente aplicada es la variable que tiene mayor efecto en el proceso de degradación por oxidación del propranolol. Un aumento de la intensidad lleva asociado un aumento en la velocidad de oxidación del propranolol, de la eliminación de la DQO y del COT, sin embargo, influye de forma negativa en el rendimiento eléctrico debido a que las reacciones secundarias tienen más peso conforme aumenta la intensidad aplicada.
- Para una intensidad de trabajo constante, el electrolito soporte no tiene un efecto significativo sobre la evolución de la concentración de propranolol, sin embargo, afecta de forma negativa a la disminución de la DQO y del COT debido a que al aumentar la concentración de electrolito soporte se favorece la oxidación de los iones sulfato para dar iones peroxodisulfato que, aunque también tienen un fuerte poder oxidante, este es menor que el de los radicales $\cdot\text{OH}$.
- Para la mayor intensidad de trabajo de 4A el caudal de electrolito no tiene un efecto significativo sobre la oxidación del propranolol ni sobre el COT, mientras que para la menor intensidad de 0.5A al aumentar el caudal aumenta la velocidad de oxidación del propranolol y el COT se elimina más rápidamente debido a la mejora en el coeficiente de transferencia de materia. Para la mayor intensidad de 4A el sistema opera siempre por encima de la densidad de corriente límite, y la generación de gases es muy vigorosa, por lo que el hecho de aumentar el caudal no tiene una influencia significativa sobre el coeficiente de transferencia de materia.
- Finalmente, la presencia de la membrana no influye de forma significativa sobre la oxidación del propranolol, aunque sí mejora el contenido en COT al final del proceso. Esto puede deberse a que, en ausencia de la membrana, algunos de los subproductos de la reacción de oxidación del propranolol se reduzcan en el cátodo y no son degradados, mientras que en presencia de la membrana se evita este problema

5 Referencias

- Accord, P. (n.d.). Propranolol Accord 40 mg comprimidos recubiertos con película Accord. *Prospecto: Información Para El Usuario*. Retrieved from <http://accord-healthcare.com/productdetail.php?gid=1&id=290&countryid=17&type=2>
- Boxall, A. (2012). New and Emerging Water Pollutants arising from agriculture. *OECD Report*, 1–48.
- Boxall, A. B. a. (2004). The environmental side effects of medication. *EMBO Reports*, 5, 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>
- Cañizares, P., Fernández, F. J., Natividad, R., & Rodrigo, M. A. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes : An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents, 58(3), 256–275.
- Cañizares, P., García-Gómez, J., Fernández de Marcos, I., Rodrigo, M. a., & Lobato, J. (2006). Measurement of Mass-Transfer Coefficients by an Electrochemical Technique. *Journal of Chemical Education*, 83(8), 1204. <https://doi.org/10.1021/ed083p1204>
- Cañizares, P., Sáez, C., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2006). Tecnología electroquímica y electrodos de diamante, 63, 121–129.
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- Kapařka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2008). Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(1), 7–16. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9365-6>
- Lienert, J., Güdel, K., & Escher, B. I. (2007). Screening method for ecotoxicological hazard assessment of 42 pharmaceuticals considering human metabolism and excretory routes. *Environmental Science and Technology*, 41(12), 4471–4478. <https://doi.org/10.1021/es0627693>
- Martínez-Huitle, C. A., dos Santos, E. V., de Araújo, D. M., & Panizza, M. (2012). Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 674, 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.005>
- Recio, F. J., Herrasti, P., Sirés, I., Kulak, A. N., Bavykin, D. V., Ponce-De-León, C., & Walsh, F. C. (2011). The preparation of PbO₂ coatings on reticulated vitreous carbon for the electro-oxidation of organic pollutants. *Electrochimica Acta*, 56(14), 5158–5165. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.054>
- Samet, Y., Agengui, L., & Abdelhédi, R. (2010). Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 161(1–2), 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.060>
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32(11), 3245–3260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)
- Velegraki, T., Balayiannis, G., Diamadopoulos, E., Katsaounis, A., & Mantzavinos, D. (2010). Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 538–548. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.065>
- Zhou, M., Särkkä, H., & Sillanpää, M. (2011). A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, 78(3), 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.013>

- Bard, A., & Faulkner, L. (1980). *Electrochemical Methods, fundamentals and applications*. Canadá.
- Laville, N., Ait-Aissa, S., Gomez, E., Casellas, C., & Porcher, J. (2004). Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes. *TOXICOLOGY*, 196, 41-55. Obtenido de http://ac.els-cdn.com/S0300483X03005018/1-s2.0-S0300483X03005018-main.pdf?_tid=dbe2ae00-6d6e-11e7-8b5d-00000aacb35f&acdnat=1500571036_e7c2505562f8aab0bc125e494830252e
- NORMAN Network. (2016). *NORMAN*. Recuperado el Julio de 2017, de <http://www.norman-network.net/?q=node/19>
- Özcan, A., Özcan, A., & Demirci, Y. (2016). Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment. *Chemical Engineering Journal*, 518-526. Obtenido de www.elsevier.com/locate/cej
- SHIMADZU. (s.f.). *SHIMADZU Excellence in Science*. Obtenido de TOC-L Analysers: <http://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l.html>
- Zhao, K., & Singh, J. (1999). In vitro percutaneous absorption enhancement of propranolol hydrochloride through porcine epidermis by terpenes/ethanol. *Journal of controlled release*, 62, 359-366. Obtenido de http://ac.els-cdn.com/S0168365999001716/1-s2.0-S0168365999001716-main.pdf?_tid=ad26de76-6d58-11e7-8294-00000aab0f6c&acdnat=1500561509_9cb4e73a445cf913cd15b879e36de533