



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**



**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TRATAMIENTO DEL ÁCIDO 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético EN SOLUCIÓN ACUOSA  
MEDIANTE FOTOELECTROXIDACIÓN CON UNA  
CONFIGURACIÓN DDB-DDB**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUÍMICO**

**PRESENTA:  
EVELYN ANAID HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ**

**DIRECTORAS:  
DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ  
DRA. PERLA TATIANA ALMAZÁN SÁNCHEZ**

**MAYO 2018**



**8.8 Asignación de Jurado para la Evaluación Profesional**  
**Procedimiento de Evaluación Profesional**  
**Facultad de Química**  
**Subdirección Académica**  
**Departamento de Evaluación Profesional**

**Versión:** 1  
**Fecha:** 19/10/2016

Toluca, Méx., 18 de mayo de 2018

**A QUIEN CORRESPONDA  
 PRESENTE**

Sirva este medio para enviarle un cordial saludo, y hacer de su conocimiento que ha sido nombrado integrante del sínodo para la evaluación profesional del trabajo:

<b>Opción</b>	<b>Tesis</b>		
<b>Nombre del trabajo para evaluación profesional</b>	"Tratamiento del ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético en solución acuosa mediante fotoelectrooxidación con una configuración DDB-DDB"		
<b>Nombre del pasante</b>	Evelyn Anaíd Hernández Rodríguez		
<b>Licenciatura</b>	Químico	<b>N° de cuenta</b>	1012224
<b>Fecha del examen</b>	Miércoles 30 de Mayo de 2018	<b>Hora</b>	12:00 hrs.

De acuerdo a la siguiente estructura del:

**Jurado para la Evaluación Profesional**

CARGO	GRADO ACADÉMICO Y NOMBRE	FIRMA DE ENTERADO
PROPIETARIO	Dra. Ivonne Linares Hernández	
PROPIETARIO	Dra. Gabriela Roa Morales	
PROPIETARIO	Dr. Arturo Collín Cruz	
SUPLENTE	Dra. Patricia Balderas Hernández	

Por lo que solicito a usted ratifique su asistencia, de no acudir favor de avisar con dos días de anticipación, en términos del artículo 105 y 106 del Reglamento de Evaluación Profesional; cabe hacer mención que los integrantes del sínodo deberán estar 15 minutos antes de la hora indicada, con la finalidad de iniciar puntualmente.

Sabedor de su compromiso institucional, le refiero la consideración de mi estima.

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**  
 "2018, Año del 190 Aniversario de la Universidad Autónoma del Estado de México"

Dra. GUADALUPE MIRELLA MAYA LÓPEZ  
 JEFE DEL DEPARTAMENTO DE  
 EVALUACIÓN PROFESIONAL



**Firma de Enterado del Sustentante**

Agradezco de forma especial a la Secretaria de Investigación y Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México, por el apoyo otorgado al proyecto de investigación “Degradación de diclofenaco y paracetamol en sistemas continuos mediante procesos de oxidación avanzada: Fotocatálisis, Foto Galvanofenton y fotoelectrólisis”, con clave 4482/2018/CI, y al Centro Interamericano de Recursos del Agua, por brindarme las facilidades para el desarrollo experimental a través de las instalaciones del Laboratorio de Calidad del Agua.

## AGRADECIMIENTOS

De manera especial agradezco a la Dra. Verónica Martínez Miranda quien me alentó a formar parte del desarrollo de este proyecto.

Agradezco a la Dra. Ivonne Linares Hernández quien me brindó su confianza, apoyo, tiempo, conocimientos y asesoría en todo momento a lo largo del desarrollo de este trabajo, siendo un factor vital en todo momento. De manera personal agradezco sus consejos, optimismo, entusiasmo y aliento para poder enfrentar las situaciones emergentes a lo largo de este proyecto.

Gracias Tati por tu dedicación, conocimiento, apoyo y amistad brindados durante estos meses de trabajo, así como tu apoyo dentro del laboratorio lo cual me trajo nuevos conocimientos que serán aplicados.

Monse gracias por tu confianza, apoyo, tiempo, consejos y conocimientos brindados tanto dentro como fuera del laboratorio. Así mismo agradezco que me brindaras tu amistad, la cual me deja gratas vivencias.

Anita gracias por brindarme tu amistad y apoyo no solo durante la carrera, si no a lo largo del desarrollo de este proyecto, lo cual hizo ameno el trabajo dentro y fuera del laboratorio con tantas ocurrencias y momentos compartidos.

Así mismo quiero agradecer al laboratorio de calidad del agua del Centro Interamericano de Recursos del Agua, en donde pasé gratos momentos y convivencias a lo largo de estos meses, así como me brindaron un gran apoyo y a todas aquellas personas que formaron parte de este proyecto.

Finalmente quiero agradecer a la Dra. Gabriela Roa y al Dr. Arturo Colín por brindarme su tiempo, consejos y asesoría para la realización de este trabajo.

## DEDICATORIAS

A Dios por permitirme tener vida, salud y poder realizar uno de los más grandes logros en mi vida.

A mis padres, Lore y Víctor, quienes me han brindado su amor, apoyo, cariño, comprensión y educación a lo largo de estos años, ayudándome a poder formarme como profesionalista. ¡Los Amo!

A mis hermanas Susy y Vicky, quienes me han brindado su apoyo, cariño y comprensión con momentos de risas, enojos, enseñanzas y alegrías, compartiendo esta gran travesía juntas, la cual apenas comienza. ¡Las quiero mucho!

A mis abuelitos, Rosita, Fito, Eufemia y Margarito, por su apoyo incondicional, ayuda, consejos y grandes y memorables momentos a su lado. ¡Los quiero mucho!

Al Instituto Torres Quintero, en donde comencé mi formación académica, iniciando así el gusto por la investigación y el interés por el cuidado del medio ambiente.

A mis mejores amigas, Majo, Frida, Fabiz, Salmis, Ara, Bren y Anita, quienes me han apoyado en todo momento, compartiendo gratos momentos juntas y que han visto mi crecimiento profesional a lo largo de estos años. ¡Las quiero mucho niñas!

## RESUMEN

El consumo de productos farmacéuticos como los Anti-Inflamatorios No Esteroideos (AINE), entre ellos el Diclofenaco ha ido en aumento debido a su fácil adquisición, así como su efectividad para el alivio de dolores, como consecuencia se han tenido repercusiones al ambiente ya que se presentan concentraciones pequeñas de estos productos en las aguas residuales siendo así compuestos persistentes durante los tratamientos de aguas residuales, por lo tanto presentan un riesgo potencial al ser descargados en cuerpos de agua, aunado a que sus efectos en concentraciones sub-letales no están establecidos aún. Razón por la cual es necesario disminuir la concentración de este tipo de compuestos persistentes utilizando procesos alternativos de oxidación avanzada, debido a que han demostrado ser eficientes en su degradación total o parcial.

La propuesta de este trabajo fue aplicar un sistema de electrooxidación empleando una configuración DDB-DDB con la finalidad de determinar las variables de operación para la oxidación del diclofenaco en solución acuosa.

Las condiciones óptimas del estudio fueron: intensidad de corriente de 1 A ( $J= 25.29 \text{ A/m}^2$ ), el valor de pH de la muestra (5-6.71), NaCl como electrolito soporte, en ausencia de luz UV, en un tiempo de 360 minutos, ya que la eficiencia de remoción alcanzada fue de 97.8%, así como el COT, DQO Y DBO<sub>5</sub> (64.4%, 89.3% y 100% respectivamente).

Por otra parte, el proceso de electrooxidación no se vio favorecido en presencia de luz UV. El Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizado como electrolito soporte favorece la generación de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, el cual al hidrolizarse ocasiona la formación de un medio ácido provocando así la insolubilidad del diclofenaco.

Así mismo se determinó la cinética de degradación del diclofenaco siendo esta de pseudo primer orden, con un valor de vida media para la mejor condición de 63.89 minutos y una  $k=1.08 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

## ÍNDICE GENERAL

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	4
<b>DEDICATORIAS</b> .....	5
<b>RESUMEN</b> .....	6
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	9
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	10
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	11
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	13
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	14
<b>1.1 Productos farmacéuticos</b> .....	15
<b>1.1.1 Diclofenaco</b> .....	17
<b>1.2 Tratamientos para la remoción de fármacos</b> .....	18
<b>1.2.1 Procesos de Oxidación avanzada</b> .....	21
<b>1.2.2 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada</b> .....	22
<b>HIPÓTESIS</b> .....	28
<b>OBJETIVOS</b> .....	29
<b>Objetivo General:</b> .....	29
<b>Objetivos específicos:</b> .....	29
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	30
<b>METODOLOGÍA</b> .....	31
<b>2.1 Desarrollo experimental del proceso de fotoelectrooxidación</b> .....	32
<b>2.2 Preparación de las soluciones acuosas.</b> .....	33
<b>2.2.1 Caracterización de soluciones acuosas de diclofenaco antes y después del tratamiento.</b> .....	33
<b>2.2.1.1 Fluorescencia</b> .....	34
<b>2.3 Tratamiento de oxidación avanzada</b> .....	34
<b>2.3.1 Diseño experimental de la fotoelectrooxidación del Diclofenaco en solución acuosa</b> .....	35
<b>2.3.2 Cinética del proceso de oxidación.</b> .....	36
<b>2.3.3 Proceso de oxidación avanzada de soluciones acuosas de diclofenaco de 50 y 10 mg/L.</b> .....	36
<b>2.3.4 Limpieza de los electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB)</b> .....	36
<b>RESULTADOS</b> .....	37

<b>3.1</b>	<b>Caracterización del diclofenaco</b> .....	38
3.1.1	Espectrofotometría UV-Vis .....	38
3.1.2	Espectroscopia Infrarroja.....	38
3.1.3	Carbono Total (CT), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) .....	41
3.1.4	Fluorescencia.....	42
<b>3.2</b>	<b>Proceso de Oxidación Avanzada (POA)</b> .....	43
3.2.1	Efecto del pH. ....	44
3.2.2	Efecto de la corriente .....	45
3.2.3	Efecto de la Luz UV .....	48
3.2.4	Efecto del electrolito soporte.....	50
3.2.5	Efecto de la concentración .....	52
3.2.6	Cinética de degradación del Diclofenaco .....	54
3.2.7	Algoritmo de Yates .....	56
3.2.8	Análisis de Varianza .....	57
<b>3.3</b>	<b>Caracterización del diclofenaco después del tratamiento de electrooxidación</b> .....	58
3.3.1	Espectroscopia Infrarroja.....	58
3.3.1.1	Mecanismo de reacción.....	59
3.3.2	Espectrofotometría UV-Vis .....	60
3.3.3	Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> ) .....	61
3.3.4	Fluorescencia.....	62
3.3.5	Cloruros .....	64
<b>CONCLUSIONES</b> .....		65
<b>RECOMENDACIONES</b> .....		68
<b>RECOMENDACIONES</b> .....		69
<b>REFERENCIAS</b> .....		70
<b>ANEXOS</b> .....		75
ANEXO I.	Caracterización de la solución de diclofenaco.....	76
ANEXO II.	Análisis de un diseño experimental 2 <sup>3</sup> .....	77
ANEXO III.	Costo Energético .....	78
ANEXO IV.	Eficiencia de Corriente Instantánea (ECI).....	79
ANEXO V.	Modelo cinético para la degradación del diclofenaco.....	80
ANEXO V.	Producto Académico.....	81



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los fármacos más comúnmente encontrados en aguas residuales. ....	16
Tabla 2. Propiedades del Diclofenaco. ....	18
Tabla 3. Principales procesos de oxidación avanzada ocupados en remoción de fármacos	21
Tabla 4. Estado del Arte para la degradación del Diclofenaco .....	27
Tabla 5. Métodos de caracterización de soluciones acuosas de Diclofenaco. ....	33
Tabla 6. Diseño de experimentos 2 <sup>3</sup> . ....	36
Tabla 7. Interpretación del espectro de infrarrojo del diclofenaco de sodio (sólido). ....	39
Tabla 8. Interpretación del espectro de infrarrojo del Diclofenaco en forma acuosa. ....	40
Tabla 9. Valores de CT, COT, DQO y DBO <sub>5</sub> de las soluciones acuosas de Diclofenaco .....	41
Tabla 10. Índice de Biodegradabilidad del Diclofenaco. ....	41
Tabla 11. Propiedades de fluorescencia de los picos del diclofenaco antes del tratamiento.	42
Tabla 12. Factores de Interés.....	43
Tabla 13. Matriz del diseño factorial 2 <sup>3</sup> .....	43
Tabla 14. Efecto del pH en el proceso de electrooxidación.....	44
Tabla 15. Efecto de la corriente en el proceso de electrooxidación.....	45
Tabla 16. Costo energético.....	47
Tabla 17. Efecto de la Luz UV en el proceso de la electrooxidación. ....	48
Tabla 18. Efecto del electrolito soporte en el proceso de electrooxidación. ....	50
Tabla 19. Constantes de velocidad de diclofenaco reportadas en la literatura.....	54
Tabla 20. Modelo Cinético de la degradación del diclofenaco.....	55
Tabla 21. Análisis de varianza del diseño factorial 2 <sup>3</sup> . ....	57
Tabla 22. Intermediarios teóricos presentes en la degradación del diclofenaco mediante un proceso de electrooxidación. ....	59
Tabla 23. Valores de COT, DQO y DBO <sub>5</sub> de las soluciones acuosas de Diclofenaco antes y después del tratamiento de electrooxidación.....	62
Tabla 24. Propiedades de fluorescencia de los picos del diclofenaco. ....	64
Tabla 25. Determinación de cloruros en el proceso de electrooxidación del diclofenaco. ....	64
Tabla 26. Solución del Algoritmo de Yates para el diseño 2 <sup>3</sup> empleado para el proceso de electrooxidación del Diclofenaco.....	78
Tabla 27. Cálculo de la ECI .....	79
Tabla 28. Modelo cinético a seguir para la degradación del diclofenaco.....	80
Tabla 29. Valores de Ln(C/C <sub>0</sub> ) obtenidos de los experimentos realizados para la degradación del diclofenaco. ....	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Rutas de entrada de fármacos al medio ambiente. (Magureanu et al., 2015).....	17
Figura 2. Estructura del Diclofenaco. ....	18
Figura 3. Sistemas de tratamiento de aguas residuales (Crites et al., 2000) .....	20
Figura 4. Métodos electroquímicos de oxidación anódica (OAE) más prometedores. ....	23
Figura 5. Diagrama de una celda electroquímica. (Patiño, Arroyave and Marín, 2012) .....	25
Figura 6. Electrodo de Diamante dopado con Boro (DDB).....	26
Figura 7. Diagrama del desarrollo experimental del proceso de fotoelectrooxidación. ....	32
Figura 8. Celda electrolítica. ....	35
Figura 9. a) Barrido UV-Vis de Diclofenaco (150 mg/L). b) Curva de calibración UV-Vis de Diclofenaco.....	38
Figura 10. Espectro Infrarrojo del Diclofenaco de sodio (sólido) Sigma-Aldrich. ....	39
Figura 11. Espectro Infrarrojo del Diclofenaco en forma acuosa. ....	40
Figura 12. EEM-3D de agua desionizada con 5 mg/L de DQO de diclofenaco antes del tratamiento de electrooxidación. ....	42
Figura 13. Disminución de la concentración (150 mg/L) de Diclofenaco a las 2 intensidades de corriente estudiadas a) 1.0 A y b) 0.5 A .....	46
Figura 14. % de ECI durante la reacción de electrooxidación del diclofenaco.....	47
Figura 15. Disminución de la concentración del Diclofenaco (150 mg/L) de acuerdo a la presencia o ausencia de luz UV. a) Sin Luz y b) Con Luz UV .....	49
Figura 16. Disminución de la concentración de Diclofenaco (150 mg/L) a los 2 electrolitos soporte estudiados a) NaCl y b) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	51
Figura 17. Disminución de la concentración de Diclofenaco a 1 A usando Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como electrolito soporte. ....	52
Figura 18. Barrido UV-Vis de Diclofenaco a las 3 concentraciones de estudio a 1.0 A a) 150 mg/L, b) 50 mg/L y c) 10 mg/L. ....	53
Figura 19. Representación gráfica del modelo cinético del diclofenaco a)NaCl y b)Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 55	
Figura 20. Espectro Infrarrojo de la solución de diclofenaco (10mg/L) después del tratamiento de electrooxidación. ....	58
Figura 21. Mecanismo teórico propuesto de la degradación inicial del diclofenaco mediante un proceso de electrooxidación.(Brillas et al., 2010) .....	60
Figura 22. Barrido UV-Vis de Diclofenaco a las 3 concentraciones de estudio a) 150 mg/L (97.8%), b) 50 mg/L (73.3%) y c) 10 mg/L (100%). ....	61
Figura 23. EEM-3D de diclofenaco después del tratamiento de electrooxidación a) 10 mg/L, b) 50 mg/L y c) 150 mg/L.....	63

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años el consumo de productos farmacéuticos como los Anti-Inflamatorios No Esteroideos (AINE), los cuales promueven una rápida liberación del dolor en los seres humanos, ha incrementado su expedición en recetas. Es por ello, que han recibido especial atención debido a su constante presencia en el medio ambiente, ya que pueden ser introducidos mediante excretas y un manejo inadecuado después de caducar, además de presentar una alta persistencia aún en bajas concentraciones (ng/L; µg/L) y a su limitada eliminación del agua por procesos convencionales de depuración de aguas residuales, lo cual resulta de gran interés evaluar su comportamiento en sistemas acuáticos.

El diclofenaco (ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético) es un antiinflamatorio no esteroideo empleado para aliviar el dolor postraumático y postoperatorio, inflamación y el dolor asociado con diferentes afecciones reumáticas. Debido a su baja solubilidad en agua y a su débil capacidad de ionización se ha encontrado en sedimentos, aguas residuales y fuentes de agua potable. Su toxicidad ha sido evaluada en diversos estudios, los cuales muestran los efectos citotóxicos en células hepáticas y renales incluso a bajas concentraciones. Debido a esto, es necesario implementar métodos eficaces que promuevan su rápida degradación y eliminación del agua (Casillas *et al.*, 2017).

Dentro de los diferentes métodos utilizados para la remoción de compuestos emergentes del agua se encuentran la electrocoagulación, adsorción con carbón activado y procesos de oxidación avanzada, siendo estos últimos los que han mostrado mayor eficiencia para remover este tipo de compuestos.

Los procesos de oxidación avanzada se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable.

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA) promueven la oxidación de materia orgánica persistente empleando ánodos generadores de especies con propiedades altamente oxidantes (electrooxidación), tal es el caso de los electrodos de diamante dopados con boro (DDB), materiales que se utilizan en diversas tecnologías electroquímicas, presentando una alta estabilidad química, haciéndolos ideales para su implementación en el tratamiento de aguas residuales (De León *et al.*, 2015). El acoplamiento de tecnologías electroquímicas con radiación UV, como la fotoelectrooxidación, permite disminuir el tiempo de tratamiento e incrementar la degradación de los contaminantes dando lugar a compuestos más sencillos y fáciles de degradar.

El presente trabajo tuvo como objetivo llevar acabo el tratamiento de soluciones acuosas de diclofenaco aplicando el proceso de electrooxidación foto asistida (fotoelectrooxidación) evaluando el efecto del pH, la densidad de corriente, el electrolito soporte, la concentración del contaminante, en presencia y ausencia de luz UV que permita la generación óptima de agentes oxidantes que promuevan la degradación del diclofenaco.

# MARCO TEÓRICO

## 1. ANTECEDENTES

El actual desarrollo de nuevos recursos y tecnologías, ha producido diversos cambios que han beneficiado al ser humano pero también han contribuido al deterioro ambiental; en este sentido, se ha identificado que diversos compuestos químicos presentan potenciales amenazas a la calidad de agua y suelo. (Bolong *et al.*, 2009) De acuerdo al consejo consultivo del agua, se tiene registro que hasta el año 2015, un 70% de los cuerpos de agua en México se encuentran contaminados. Dentro de los contaminantes detectados se encuentran a los compuestos emergentes, los cuales corresponden a contaminantes no regulados, cuya presencia en el medio ambiente no es deseable debido a su afección hacia la flora y fauna ya que tienen actividad tóxica o mutagénica (De León *et al.*, 2015). Ejemplos de los compuestos que han emergido recientemente como particularmente relevantes, son los surfactantes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, aditivos de las gasolinas, retardantes de fuego, antisépticos, aditivos industriales y plaguicidas (Becerril-Bravo, 2009).

En los países en desarrollo, como México, el manejo de compuestos emergentes no está regulado, por lo tanto, se descargan continuamente en el medio ambiente sin ningún tratamiento. En consecuencia, no sufren ninguna degradación en instalaciones de tratamiento de aguas residuales industriales o en plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales urbanas (García-Montoya *et al.*, 2015).

Varios de los compuestos emergentes han mostrado ser persistentes o pseudo-persistentes durante los tratamientos de aguas residuales, por lo tanto, presentan un riesgo potencial cuando son descargados en cuerpos de agua y sus efectos en concentraciones sub-letales no están establecidos aún. (Archer *et al.*, 2017) Sin embargo se sabe que pueden presentar efectos miméticos o antagónicos en las funciones biológicas de las hormonas naturales (Becerril-Bravo, 2009).

## 1.1 Productos farmacéuticos

Desde principios de los años 90, la detección de compuestos farmacéuticos en aguas residuales urbanas e incluso en agua potable, las cuales han sido reportadas en escala de  $\mu\text{g/L}$  y  $\text{mg/L}$ , ha provocado que se implementen nuevas tecnologías para su degradación y eliminación, debido a que por su mineralización incompleta pueden conducir a la formación de sustancias químicas tóxicas (Rodríguez *et al.*, 2013).

En la tabla 1 se encuentran listados los medicamentos más comúnmente detectados en agua, los cuales son diferenciados de los contaminantes químicos procedentes de industrias con las siguientes características: se forman por estructuras grandes y complejas que varían ampliamente en peso molecular, estructura, función y forma, son moléculas polares las cuales cuentan con más de un grupo ionizable, y su grado de ionización, así como sus propiedades dependen del pH del medio en el que se encuentren, son compuestos lipofílicos y en algunos casos son moderadamente solubles en agua; después de su administración, las moléculas son absorbidas, distribuidas y excretadas, en algunos casos sin sufrir alguna transformación o siendo metabolizadas por reacciones bioquímicas a través de dos rutas. En la primera de ellas los compuestos sufren reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis y alquilación, mientras que en la segunda ruta se forman moléculas conjugadas de glucurónido<sup>1</sup> o sulfato, las cuales son excretadas en sus derivados más polares e hidrofílicos en la orina o bilis (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

---

<sup>1</sup> Nombre que recibe cualquier sustancia que es producida por la unión entre el ácido glucurónico y otra sustancia (puede ser o no otro glúcido) a través de un enlace o-glucosídico

Tabla 1. Clasificación de los fármacos más comúnmente encontrados en aguas residuales.

Tipo	Fármaco
<b>Antibióticos</b>	Betalactámico
	Cloranfenicol
	Fluoroquinolinas
	Macrólidos
	Penicilina
	Quinolina
	Sulfonamidas
	Tetraciclinas
<b>Anti-inflamatorios y analgésicos</b>	Derivados de Imidazol
	Paracetamol
	Ácido acetilsalicílico
	Ibuprofeno
	Diclofenaco
<b>Antidepresivos</b>	Benzodiacepinas
<b>Antiepilépticos</b>	Carbamazepina
<b>Anti ulcerosos y antihistamínicos</b>	Famotidina
	Ranitidina
<b>Beta bloqueantes</b>	Atenolol
	Propanolol
	metoprolol
<b>Trastornos de lípidos</b>	Fibratos
<b>Otras sustancias</b>	Cocaína
	Barbituricos
	Anfetaminas
	Metadona
	Heroína
	Otros narcóticos

Los antibióticos son ampliamente usados en la medicina humana y veterinaria, con el propósito de prevenir o tratar infecciones microbianas. (Kümmerer, 2009)



En la figura 1 se muestran las rutas por las que los fármacos ingresan al medio ambiente dependiendo del lugar de ingesta.



Figura 1. Rutas de entrada de fármacos al medio ambiente. (Magureanu et al., 2015)

### 1.1.1 Diclofenaco

El diclofenaco (ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético) (Fig. 2) es el antiinflamatorio no esteroideo más comúnmente empleado para aliviar el dolor postraumático y postoperatorio, inflamación y el dolor asociado con diferentes afecciones reumáticas. Como resultado de su resistencia a la biodegradación y su uso tan común, es uno de los contaminantes más frecuentemente detectados en aguas subterráneas, ríos y lagos en todo el mundo con concentraciones en el medio ambiente de hasta 4,4 mg/L (García-Montoya et al., 2015). Su toxicidad ha sido evaluada en diversos estudios, los cuales muestran los efectos citotóxicos en células hepáticas y renales incluso a bajas concentraciones. Debido a esto, es necesario implementar métodos eficaces que promuevan su rápida degradación y eliminación del agua (Casillas et al., 2017).

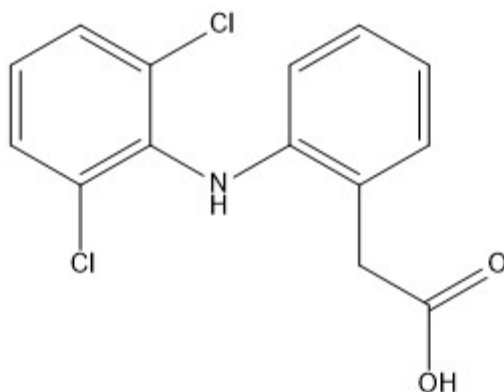


Figura 2. Estructura del Diclofenaco.

En la tabla 2 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas del diclofenaco.

Tabla 2. Propiedades del Diclofenaco.

<b>Diclofenaco</b>	
Uso:	Analgésico, Antiinflamatorio
Peso Molecular:	296.16 g/mol
Punto de fusión	275-277°C
pKa:	4.15
Dosis diaria:	75-150 mg

## 1.2 Tratamientos para la remoción de fármacos

Diferentes estudios han demostrado que la eliminación de compuestos emergentes es comúnmente incompleta con eficiencias entre 60%-90% para una variedad de compuestos polares. Su remoción puede ser atribuida no solo a la biodegradación, sino también a la absorción sobre superficies sólidas (Rivas *et al.*, 2010).

Un factor importante que influye en la eficacia de la eliminación de contaminantes del agua es su capacidad para interactuar con partículas sólidas, naturales o añadidas al medio, porque esto facilita su eliminación mediante procesos físico-químicos o biológicos. Sin embargo, los compuestos con bajas capacidades de adsorción tienden a permanecer en la fase acuosa, lo que favorece su movilidad a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales y el medio ambiente receptor (Carballa *et al.*, 2004).

De acuerdo a investigaciones realizadas por Rivera-Utrilla (2013) no existen máximos permisibles regulados para la descarga de productos farmacéuticos en las aguas residuales, debido a su desconocimiento de los efectos negativos que produce en el medio ambiente y la salud humana. Así mismo es de considerarse que México no cuenta con un registro anual del consumo de antiinflamatorios no esteroideos, sin embargo, hay que considerar que este tipo de medicamentos son de venta libre en nuestro país por lo cual se espera que cuente con un consumo alto y descontrolado (Villegas, 2014).

En general los sistemas de tratamiento (Figura 3) comprenden de un sistema primario de tratamientos fisicoquímicos, aunado a un sistema secundario, el cual consiste en un reactor biológico formado por lodos activados. Sin embargo, estas plantas convencionales tienen una limitada capacidad para la remoción de productos farmacéuticos de las aguas residuales, dado que la mayoría de los compuestos no pueden ser metabolizados por microorganismos como fuente de carbono e incluso puede inhibir la actividad de los microorganismos o producir su bioacumulación de estos en la cadena alimentaria (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

Dentro de los tratamientos primarios, algunos fármacos pueden ser removidos mediante su absorción mientras que otros permanecen en el agua, ejemplo de esto es que medicamentos como el paracetamol, ácido acetil salicílico e ibuprofeno pueden ser eliminados mediante estos métodos, sin embargo, no son efectivos para remover diclofenaco (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

Otros de los tratamientos que prometen ser una gran alternativa son las tecnologías de filtración por membrana como la ósmosis inversa y la nano filtración (Bolong *et al.*, 2009), sin embargo los tratamientos más prometedores para la remoción de compuestos persistentes como los medicamentos son los procesos de oxidación avanzada.



Figura 3. Sistemas de tratamiento de aguas residuales (Crites et al., 2000)

### 1.2.1 Procesos de Oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se utilizan para degradar compuestos orgánicos complejos que se encuentran en agua residual, los cuales son difíciles de oxidar biológicamente hasta obtener productos finales más simples (Linares-Hernández *et al.*, 2017). Dichos procesos son un mecanismo de remoción prometedor, especialmente cuando se usa cloro u ozono (Bolong *et al.*, 2009). Según registros de la literatura, es bien sabido que los compuestos farmacéuticos son particularmente oxidados por los radicales hidroxilo (HO•), la especie oxidante principal generada en procesos de oxidación avanzados para degradar compuestos orgánicos complejos (Rodríguez *et al.*, 2013). En la tabla 3 se encuentran listados los principales procesos de oxidación avanzada que se han reportado para la remoción de fármacos.

Tabla 3. Principales procesos de oxidación avanzada ocupados en remoción de fármacos

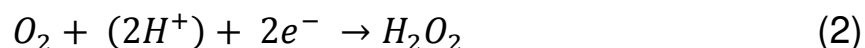
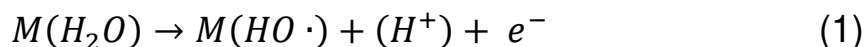
Proceso	Descripción
Ozonización	El mecanismo de ozonización se basa principalmente en la formación del radical hidroxilo. Por lo tanto, la concentración de HO• está directamente relacionada con la tasa de ozonización de los fármacos.
Oxidación Fenton	El proceso de oxidación Fenton se encarga de descomponer el H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para generar radicales hidroxilo usando diferentes catalizadores basados en metales (Wang and Wang, 2016). Este proceso se lleva a cabo en condiciones ácidas (pH= 2-4), ya que bajo estas condiciones se pueden degradar muchos de los compuestos orgánicos complejos no biodegradables presentes en aguas residuales, provocando así rupturas de sus enlaces moleculares, dando origen a nuevas estructuras orgánicas de menor peso molecular, así como la posible oxidación total de dichos compuestos (Linares-Hernández <i>et al.</i> , 2014).
Tratamiento UV	El mecanismo del tratamiento con UV consiste en romper los enlaces químicos de los contaminantes mediante la luz ultravioleta directa, que se llama "fotólisis". Sin embargo, la fotólisis UV directa no siempre es efectiva. Con el fin de aumentar la capacidad del tratamiento con UV, se ha introducido la combinación de UV con peróxido de hidrógeno, que también es denominado "proceso de oxidación avanzada". El proceso de peróxido de hidrógeno / UV se basa en los radicales hidroxilo generados que resultan de la absorción de la luz UV por el peróxido de hidrógeno. Para este proceso es importante conocer las condiciones óptimas de operación de acuerdo al contaminante y así obtener resultados más favorables (Wang and Wang, 2016).

### 1.2.2 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada

Por otra parte, la oxidación electroquímica u oxidación anódica (AO) es el método electroquímico más popular para la remediación de aguas residuales que contienen bajas concentraciones de contaminantes orgánicos persistentes. Este procedimiento se considera como una tecnología ambientalmente amigable ya que no hace uso de aditivos peligrosos o solo se agregan pequeñas cantidades de sustancias no tóxicas a la solución. Las principales ventajas de estos procesos con respecto a los métodos tradicionales son (Dorys-Fajardo, 2005):

- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- No generan subproductos que requieran un procesamiento posterior.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios resistentes a otros tratamientos, como los biológicos.
- Operan en condiciones donde los sistemas convencionales no son factibles.
- Son ideales como tratamiento preliminar de las aguas residuales y posteriormente acoplar con tratamientos convencionales.
- Aumentan la biodegradabilidad de compuestos persistentes.

Estos son métodos químicos, fotoquímicos o electroquímicos que permiten la generación *in situ* del radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), que es el segundo agente oxidante más fuerte conocido después del flúor, en el ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua, presentando dos reacciones, oxidación anódica (reacción 1) donde M es el ánodo utilizado y la reacción catódica (reacción 2)



Debido a su alto potencial redox [ $E^\circ (\text{HO}\cdot / \text{H}_2\text{O}) = 2.8 \text{ V} / \text{SHE}^2$ ], el radical hidroxilo es capaz de reaccionar de forma no selectiva con la mayoría de los compuestos

---

<sup>2</sup> SHE: Electrodo estándar de hidrógeno.

orgánicos a través de la deshidrogenación o la hidroxilación hasta su mineralización total en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e iones inorgánicos.



Figura 4. Métodos electroquímicos de oxidación anódica (OAE) más prometedores.

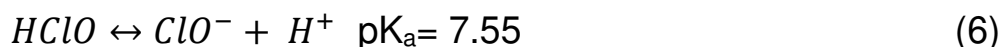
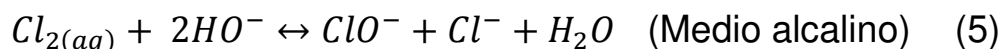
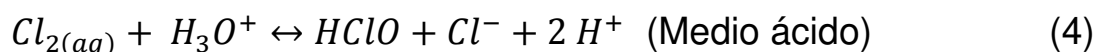
Los Métodos electroquímicos de oxidación anódica (OAE) más prometedores se encuentran listados en la figura 4, los cuales muestran una gran capacidad para mineralizar fármacos y sus metabolitos de aguas residuales.

#### 1.2.2.1 Oxidación electroquímica (OE)

La finalidad de la oxidación electroquímica o electrooxidación es degradar los contaminantes hasta su mineralización total (combustión electroquímica) o bien, volverlos biodegradables (conversión electroquímica) (Balderas, 2014). En este proceso, la capacidad de oxidación de M (HO•), donde M es el ánodo utilizado, depende de la naturaleza del ánodo junto con variables operacionales como pH, concentración de sustrato, temperatura y agitación o caudal. De acuerdo con su naturaleza, los ánodos se clasifican como activos y no activos.

Un ánodo está activo cuando presenta propiedades de actividad catalítica promoviendo así la adsorción de reactivos y/o productos en la superficie del electrodo, razón por la cual varios productos farmacéuticos se han degradado usando este tipo de electrodos. Ejemplo de ellos son los ánodos de Pt, RuO<sub>2</sub> y IrO<sub>2</sub>. Por el contrario, un ánodo no activo, como el DDB, es aquel en el que los productos no interactúan fuertemente con la superficie del electrodo.

Existe un comportamiento singular cuando el efluente a tratar contiene iones cloruro, ya que se promueve la formación de las especies de cloro activo, como:  $Cl_2$ ,  $HClO$  e  $ClO^-$ , que se generan a partir de la oxidación de  $Cl$  mediante las siguientes reacciones:



Además, se pueden generar y acumular oxianiones de cloro tóxico ( $ClO_2^-$ ,  $ClO_3^-$  y  $ClO_4^-$ ), y cloroderivados (trihalometanos y cloraminas) que aumentan la toxicidad del efluente, aunque su contenido puede ser minimizado mediante el uso de concentraciones bajas (Brillas *et al.*, 2010; Brillas and Sirés, 2015).

La oxidación electroquímica puede llevarse a cabo de la siguiente manera:

- *Oxidación electroquímica indirecta:* Es aquella en la que los compuestos orgánicos no interactúan de manera directa con la superficie del electrodo, es decir que el proceso se lleva a cabo en el medio acuoso mediante la formación de intermediarios electroactivos como lo son el cloro, hipoclorito, peróxido de hidrógeno o mediadores<sup>3</sup> como  $Ag^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  y  $Ni^{2+}$ .
- *Oxidación electroquímica directa:* Proceso en el que se da la transferencia existente de electrones entre las especies orgánicas y la superficie del electrodo. Así mismo la electrooxidación de los componentes también se puede llevar a cabo por la generación de oxígeno activo, el cual es absorbido físicamente por radicales libres  $HO\cdot$  o quimisorbido en los óxidos metálicos (Balderas, 2014).

---

<sup>3</sup> Iones metálicos capaces de oxidarse en el ánodo desde un estado de valencia bajo estable a un estado de valencia alto reactivo, los cuales atacan de manera directa a los contaminantes orgánicos. (Balderas, 2014)



El proceso de electrooxidación se realiza en una celda electroquímica (Fig. 5) compuesta por un electrodo de trabajo (ánodo) y un contraelectrodo que completa el circuito (cátodo), los cuales son sumergidos en una solución (electrolito) de la molécula de interés, dicha solución debe ser capaz de permitir la transferencia de electrones, sin embargo se le suelen agregar iones conocidos como: “electrolito soporte” (Balderas, 2014).

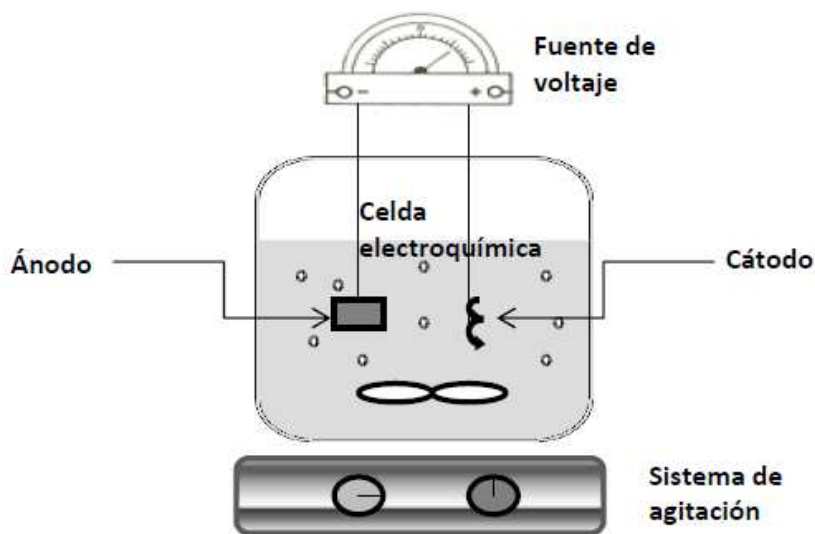


Figura 5. Diagrama de una celda electroquímica. (Patiño, Arroyave and Marín, 2012)

Dentro de los electrodos ocupados en la OE se encuentran los electrodos de diamante dopados con Boro (DDB) (fig. 6) los cuales, de acuerdo a Balderas (2014), poseen una alta estabilidad anódica y aceptable conductividad; además, su carácter es inerte y se conoce que tiene débiles propiedades de adsorción, lo que permite predecir que se trata de un electrodo no activo ideal, en el que la oxidación de compuestos orgánicos tiene lugar por vía radicalaria, a partir de la formación de radicales hidroxilo.

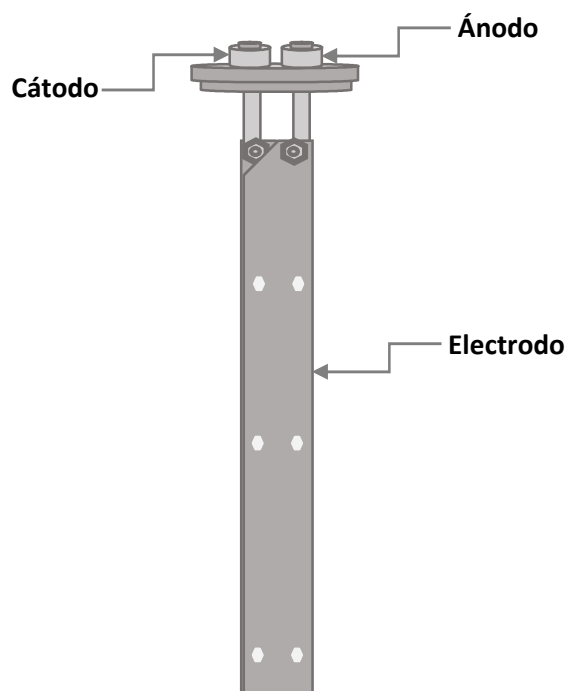
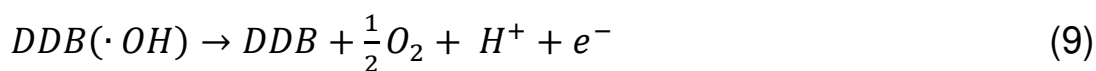
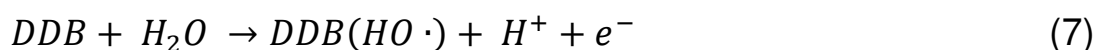


Figura 6. Electrodo de Diamante dopado con Boro (DDB).

En (Comninellis, 2010) se propone un mecanismo (reacciones 7-9) para la oxidación de compuestos orgánicos en donde la reacción de electrólisis que ocurre en el ánodo de DDB promueve la producción y adsorción del radical hidroxilo en la superficie del ánodo de DDB ( $DDB \cdot OH$ ) el cual reacciona con la materia orgánica.



En donde los contaminantes orgánicos (R) son primordialmente destruidos por el radical hidroxilo ( $HO \cdot$ ) electro generado, el cual es la segunda especie de mayor poder oxidante conocida ( $E^\circ (HO \cdot / H_2O) = 2.80 \text{ V/SHE}$ ) (Brillas *et al.*, 2010). La literatura propone que la oxidación electroquímica, con DDB, en la mayoría de los compuestos orgánicos se da primero la formación de ácidos carboxílicos y posteriormente la oxidación de estos ácidos orgánicos a dióxido de carbono (Comninellis, 2010).

Tabla 4. Estado del Arte para la degradación del Diclofenaco

Proceso	Condiciones de operación	Eficiencia	Cita
Fotocatálisis	C: 50 mg/L, Vol.: 200 mL, 30mg de fotocatalizador (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -M, donde M = Ag, Cu, Pd, W), lámpara UV tipo lápiz (254nm, 4,400 W/cm <sup>2</sup> , aireación previa con agitación continua por 12 h, fue monitoreado mediante UV-Vis.	<b>20 minutos:</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 39% Al – Ga = 53% Al – Ga – Ag = 62% Al – Ga – Cu = 55% Al – Ga – Pd = 20% Al – Ga – W = 54%	(Casillas et al., 2017)
		<b>30 minutos:</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 47% Al – Ga = 70% Al – Ga – Ag = 78% Al – Ga – Cu = 71% Al – Ga – Pd = 40% Al – Ga – W = 64%	
		<b>40 minutos:</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 53% Al – Ga = 72% Al – Ga – Ag = 61% Al – Ga – Cu = 76% Al – Ga – Pd = 47% Al – Ga – W = 68%	
Fotólisis con persulfato activado por UV	Lámpara de Xenón (1500 W, >290 nm), temperatura de 20 °C, 15 mg/Lde diclofenaco y 200 mg/Lde TiO <sub>2</sub> Sol. De Dfc: 10 mM; 100 mL de solución; reactor de plato circular con un rotor; Temperatura ambiente: 23 ± 1 °C; pH de la solución se mantuvo constante mediante tampón fosfato 10 mM; Luz UV: 254nm.	55%	(Calza et al., 2006)
Foto-Fenton	Sol. De Dfc: 500 mg/L, planta piloto (35L), temperatura: 30 y 40 °C, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200-400 mg/L, UV: 30 W/m <sup>2</sup>	70%	(Pérez-Estrada et al., 2005)
Adsorción	Sol. De Dfc: 500 mg/L; pH: 5.5 25 mL de solución con 5.0 g de adsorbente a 25°C	Capacidad máxima de absorción: Carbón activado: 83 mg/g Carbón activado oxidado: 487 mg/g	(Vedenyapina et al., 2016)
Degradación electroquímica	C: 50 Y 100 mg/L, Reactor de flujo de filtro de 4L equipado con dos electrodos, cátodo: Acero, ánodo: DDB, espacio entre electrodos: 2cm, velocidad de flujo: 2 L•min <sup>-1</sup> , corriente: 1.56, 3.12, 4.68 y 6.25 mA/cm <sup>2</sup> , temperatura: 35°C, tiempo de tratamiento: 3 horas.	Mineralización 79.4% COT; 180 min; 6.26 mA •cm <sup>-2</sup>	(García-Montoya et al., 2015)
Oxidación anódica	C: 175 mg/L en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M sin regulación de pH y en medio de tampón neutro con KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +0,05 M NaOH + 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , de pH 6,5; celda electrolítica: 100mL de muestra; ánodo: DDB o una lámina de Pt (pureza 99,99%); cátodo: hoja de acero inoxidable (AISI, grado 304); área de contacto de los electrodos: 3 cm <sup>2</sup> ; separación entre electrodos: aproximadamente 1 cm; corriente: entre 50 y 450 mA; Temperatura:35°C; agitación: 800 rpm .	Sin regularización del pH: Pt: 97.6% COT (120 min; pH=4.3) DDB: 73% COT (360 min; pH=9.7)  pH regularizado(6.5): Pt: 46% COT (360 min) DDB: >97% COT (360 min)	(Brillas et al., 2010)
Sonólisis / Ozonación	Ozono: generado <i>in situ</i> , flujo: 2.4 y 31 g/h, tiempo de tratamiento: 5, 10, 20 y 40 min, Ultrasonido: 20 kHz, tiempo de tratamiento: 15, 30, 45 y 60 min, temperatura: 20 °C US/O <sub>3</sub> : tiempo de tratamiento: 5, 10, 20 y 40 min, flujo de 31 g/h	Ozonación: 80 mg/L: 30% COT Sonólisis: 80 mg/L: 55% COT	(Naddeo et al., 2009)

Después de la revisión y análisis de los diferentes procesos empleados para la degradación de DFC<sup>4</sup>, en este trabajo se propuso la realización de la electrooxidación con una configuración DDB-DDB.

<sup>4</sup> Diclofenaco.

## HIPÓTESIS

La fotoelectrooxidación empleando una configuración electroquímica DDB-DDB mineraliza el ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético, en términos del carbono orgánico total (COT).

## OBJETIVOS

### Objetivo General:

Degradar el 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético en solución mediante fotoelectrooxidación empleando una configuración electroquímica DDB-DDB

### Objetivos específicos:

1. Preparar soluciones acuosas del ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético (diclofenaco) a diferentes concentraciones.
2. Efectuar la caracterización de las soluciones acuosas de diclofenaco teniendo como parámetros de estudio al carbono orgánico total (COT), la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>); así como las técnicas espectroscópicas como UV, IR y fluorescencia.
3. Determinar las condiciones óptimas de operación del sistema de fotoelectrooxidación para la degradación del ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético, considerando como parámetros de estudio: intensidad de corriente (0.5 y 1.0 A), tiempo de tratamiento (0-6 h máximo) en presencia y ausencia de luz UV, electrolito soporte (NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y concentración del contaminante (10, 50, 150 mg/L).
4. Realizar el estudio cinético para la oxidación del ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético, mediante la obtención de las constantes cinéticas y el tiempo de vida media de la reacción de oxidación.
5. Caracterizar las soluciones acuosas antes y después del tratamiento de fotoelectrooxidación.
6. Proponer el mecanismo de reacción para la degradación del ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético mediante el tratamiento de fotoelectrooxidación

## JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el consumo de productos farmacéuticos como los Anti-Inflamatorios no Esteroideos (AINE) ha incrementado debido a su gran efectividad para el alivio de dolores y su fácil adquisición, ya que son productos de venta libre. Es por ello que su presencia en aguas residuales es más común, además de presentar una alta persistencia aún en bajas concentraciones (ng/L; µg/L) y a su limitada eliminación por procesos convencionales de depuración de aguas residuales (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

El diclofenaco (ácido 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético) es uno de los ejemplos más comunes de este tipo de fármacos, el cual presenta una baja solubilidad en agua y una débil capacidad de ionización, razón por la cual se ha encontrado en sedimentos, aguas residuales y fuentes de agua potable. Su toxicidad ha sido evaluada en diversos estudios, los cuales muestran los efectos citotóxicos incluso a bajas concentraciones. Debido a esto, es necesario implementar métodos eficaces que promuevan su rápida degradación y eliminación del agua (Casillas *et al.*, 2017).

Dentro de los diferentes métodos utilizados para la remoción de compuestos persistentes en agua se encuentran la electrocoagulación, adsorción con carbón activado y procesos de oxidación avanzada, siendo estos últimos los que han mostrado mayor eficiencia para remover este tipo de compuestos (Bolong *et al.*, 2009).

La electrooxidación empleando ánodos de diamante dopados con boro (DDB), es un proceso muy eficiente que permite la degradación de compuestos orgánicos persistentes por la formación del radical hidroxilo (HO•), agente altamente oxidante y que es amigable con el ambiente.

Con base en lo anterior, se plantea un proceso de oxidación avanzada (electrooxidación) mediante una configuración DDB-DDB y fotoelectrooxidación en presencia de luz UV, ambos métodos permitirán tener una completa mineralización del diclofenaco sin generar productos residuales de dicho proceso, que representen un riesgo a la salud o al ambiente.

# METODOLOGÍA

## 2.1 Desarrollo experimental del proceso de fotoelectrooxidación

En la Figura 7 se muestran las etapas que se llevaron a cabo en la experimentación de este trabajo de investigación.

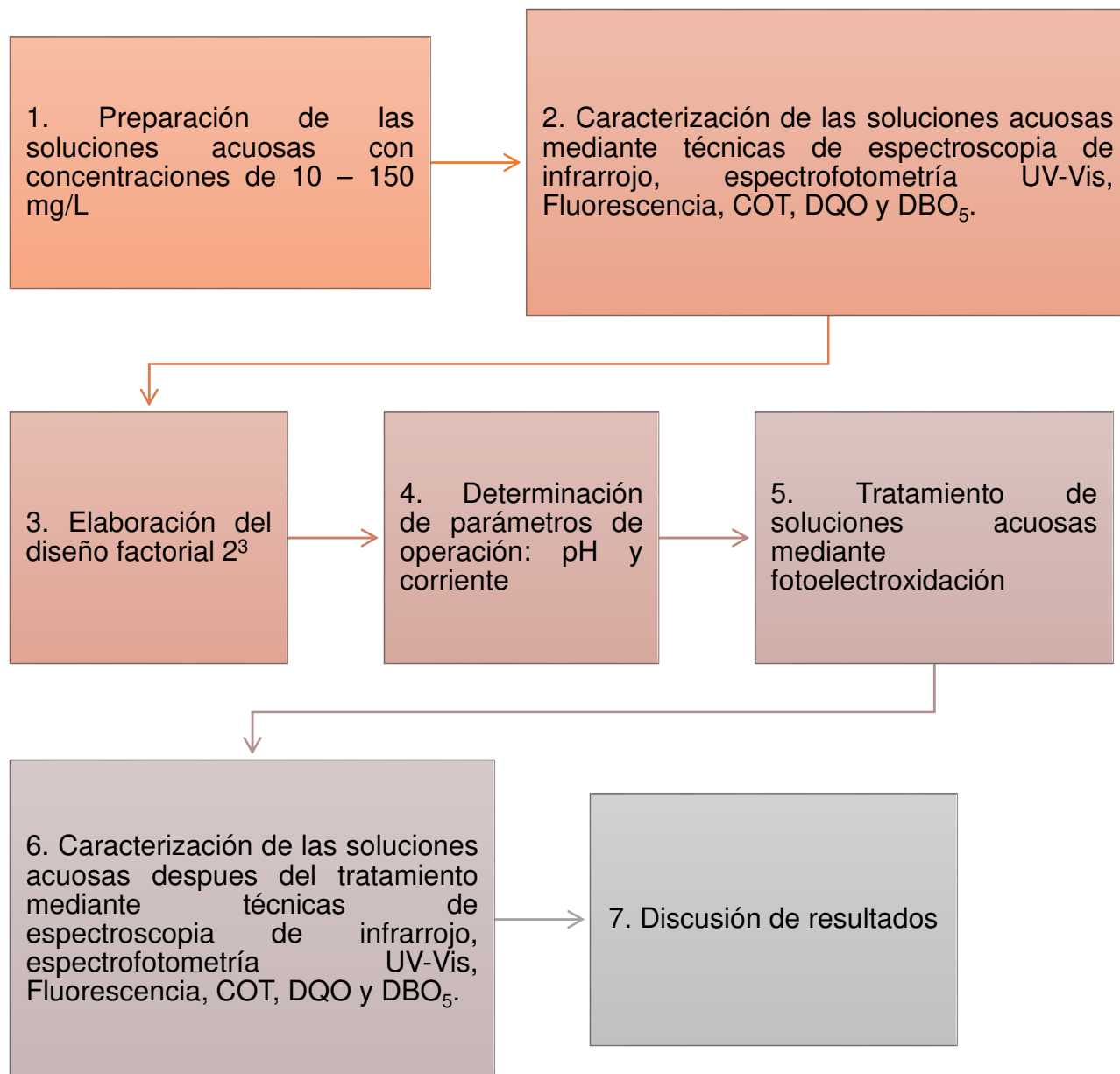


Figura 7. Diagrama del desarrollo experimental del proceso de fotoelectrooxidación.



## 2.2 Preparación de las soluciones acuosas.

Se preparó 1L de una solución de diclofenaco de sodio (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$  pureza) con una concentración de 150 mg/L, para lo cual se pesaron 0.150 g del estándar y se llevaron al aforo a 1L con agua deionizada. Posteriormente se prepararon soluciones con concentraciones de 50 y 10 mg/L, pesando así 0.050 y 0.010 g respectivamente; ambos se llevaron al aforo a 1L con agua deionizada.

### 2.2.1 Caracterización de soluciones acuosas de diclofenaco antes y después del tratamiento.

La caracterización de las soluciones acuosas fue realizada mediante los siguientes métodos:

*Tabla 5. Métodos de caracterización de soluciones acuosas de Diclofenaco.*

Métodos	Norma/Equipo
<b>Demanda Química de Oxígeno (DQO)</b>	NMX-AA-030/1-SCFI-2012
<b>Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>)</b>	NMX-AA-028-SCFI-2001
<b>Carbono Orgánico Total (COT)</b>	Total Organic Carbon analyzer O. I. Analytical 1020A
<b>Cloruros</b>	NMX-AA-073-SCFI-2001
<b>Espectroscopia Infrarroja</b>	Fourier Transform Infrared Spectrophotometer SHIDMAZU IRAffinity-1S
<b>Espectrofotometría UV-Vis</b>	UV-Visible Varian Carey
<b>Fluorescencia</b>	Fluorescence Spectrometer Perkin Elmer LS55

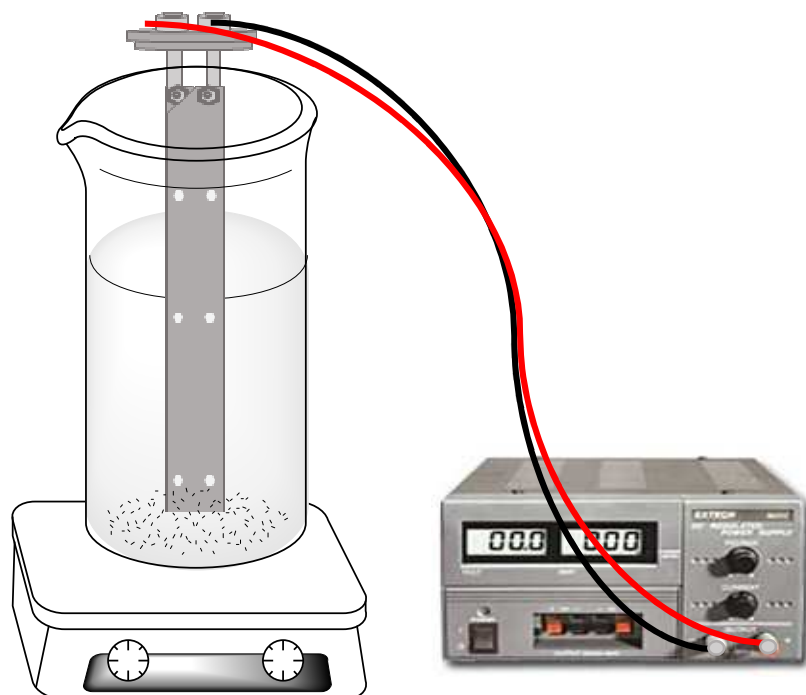
### **2.2.1.1 Fluorescencia.**

Todos los espectros de fluorescencia fueron realizados en un espectrofluorómetro (Modelo LS-55, Perkin Elmer, EUA) equipado con una lámpara de xenón de 150 watts como fuente de excitación.

El espectrofluorómetro fue controlado con el software WINLAB (Perkin Elmer, EUA, 2000) operado desde una computadora de escritorio. Las matrices de excitación-emisión en 3D (EEM-3D, por sus siglas en inglés) se construyeron colectando 45 espectros de emisión con longitudes de emisión ( $\lambda_{em}$ ) entre 250 y 600 nm, mientras que la longitud de excitación ( $\lambda_{exc}$ ) se varió entre 200 y 420 nm cada 5 nm. Para evitar las perturbaciones Rayleigh y Raman del agua se utilizó un filtro a 290 nm y se sustrajo un blanco de agua desionizada, respectivamente. Los archivos de las EEM-3D se exportaron a hojas de cálculo de Excel con el programa Migración (Esparza-Soto, 2009), en donde a cada EEM-3D se le sustrajo un espectro de agua destilada para eliminar las perturbaciones Rayleigh y Raman. En estas hojas de cálculo de Excel se realizó el análisis visual de las EEM-3D, el cual consistió en la identificación de los picos de fluorescencia y sus propiedades de fluorescencia ( $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$  e intensidad de fluorescencia (IF)).

### **2.3 Tratamiento de oxidación avanzada.**

Se empleó una celda electrolítica asistida de un electrodo DDB, tal y como se muestra en la figura 8, en la cual fueron tratados 400 mL de la solución de diclofenaco (150 mg/L) durante 6 horas a temperatura ambiente con agitación aplicada de 400 rpm a pH de 5-6, se emplearon NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte. Se analizaron dos intensidades de corriente (0.5 A y 1.0 A), electrolito soporte (NaCl (2.5 g/L) y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.25 g/L)) y presencia o ausencia de luz UV (lámpara UV de onda corta.  $\lambda=254\text{nm}$ ).



*Figura 8. Celda electrolítica.*

Las dimensiones del DDB fueron de 3.0 x 20.5 x 0.2 cm con un arreglo ánodo-cátodo-ánodo-cátodo-ánodo, en donde cada electrodo cuenta con una superficie de contacto real de 0.011 m<sup>2</sup> (115.32 cm<sup>2</sup>) y una distancia entre los electrodos de 0.3 cm; además se calculó la relación área/volumen que es de 28.83 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. La fuente de poder utilizada fue una fuente regulada (EXTECH 382213).

### **2.3.1 Diseño experimental de la fotoelectrooxidación del Diclofenaco en solución acuosa.**

En la tabla 6 se muestra el diseño experimental 2<sup>3</sup> aplicado en el proceso de electrooxidación al diclofenaco en solución acuosa, teniendo como variables de estudio intensidad de corriente, presencia o ausencia de luz UV (Lámpara UV de onda corta, 254nm) y electrolito soporte.

Tabla 6. Diseño de experimentos 2<sup>3</sup>.

Experimento	Intensidad de corriente	Luz UV	Electrolito soporte
1	0.5 A	Con Luz UV	NaCl
2		Sin Luz UV	NaCl
3		Con Luz UV	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
4		Sin Luz UV	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5	0.1 A	Con Luz UV	NaCl
6		Sin Luz UV	NaCl
7		Con Luz UV	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
8		Sin Luz UV	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Los análisis del diseño experimental 2<sup>3</sup> se realizaron mediante el algoritmo de Yates (ANEXO II) y ANOVA.

### 2.3.2 Cinética del proceso de oxidación.

La cinética de reacción se realizó tomando una alícuota de 5 mL de la solución acuosa a los siguientes tiempos: 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 330, y 360 min. Se determinó el pH, DQO, COT y concentración del diclofenaco por espectroscopia UV-Vis de cada muestra.

### 2.3.3 Proceso de oxidación avanzada de soluciones acuosas de diclofenaco de 50 y 10 mg/L.

A las soluciones acuosas de diclofenaco con concentraciones de 50 y 10 mg/L (2.2) se les aplicó el proceso de oxidación avanzada descrito en el apartado 2.3, a una intensidad de corriente de 1 A ( $J = 25.29 \text{ A/m}^2$ ), en ausencia de luz UV y utilizando NaCl como electrolito soporte.

### 2.3.4 Limpieza de los electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB).

El electrodo de DDB se limpió con una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 g/L; pH= 2), y se le suministro corriente eléctrica durante 20 minutos, a la intensidad de corriente de trabajo, posteriormente se enjuagó con agua desionizada dos veces. Este proceso de limpieza se realizó al finalizar cada experimento de electrooxidación.

# RESULTADOS

### 3.1 Caracterización del diclofenaco

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de la solución acuosa de diclofenaco de 150 mg/L.

#### 3.1.1 Espectrofotometría UV-Vis

En la figura 9 se puede observar el espectro UV-Vis del diclofenaco, en donde se presenta una banda de absorción a 276 nm que corresponde a la presencia característica de anillos aromáticos de la estructura del diclofenaco, la cual es muy cercana a la reportada de 275 nm, notando así un ligero desplazamiento debido a las distintas condiciones de los equipos utilizados (Casillas *et al.*, 2017).

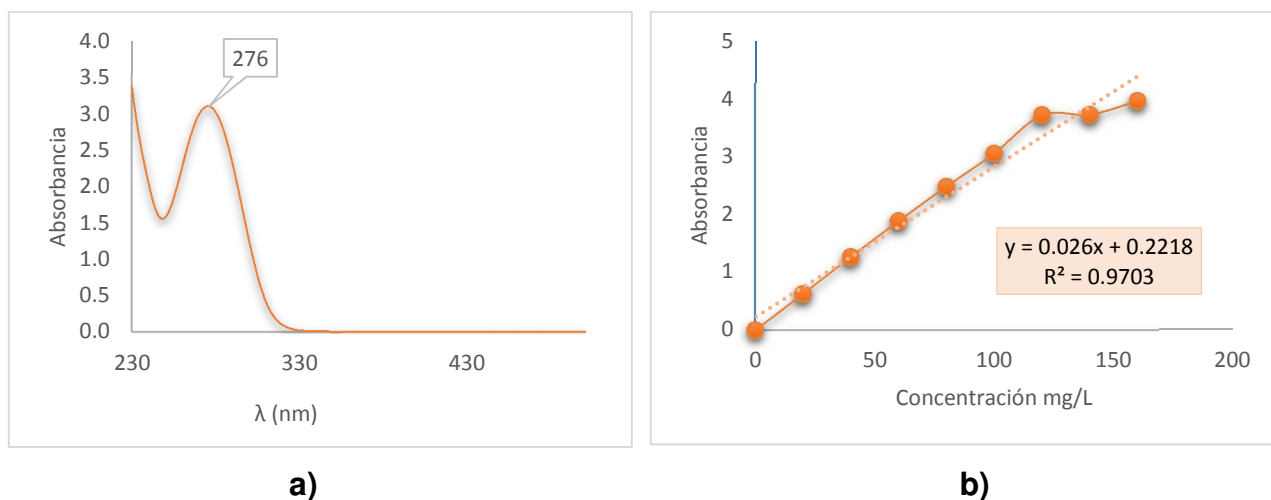


Figura 9. a) Barrido UV-Vis de Diclofenaco (150 mg/L). b) Curva de calibración UV-Vis de Diclofenaco

#### 3.1.2 Espectroscopia Infrarroja

La figura 10 muestra el espectro de infrarrojo del Diclofenaco en forma sólida, así como las bandas características se incluyen en la tabla 7. De igual manera en la figura 11 se presenta el espectro de la solución acuosa de Diclofenaco con una concentración de 150 mg/L, en el cual se pueden notar las señales de los grupos funcionales característicos, descritos en la tabla 11, esto con el fin de comparar ambos espectros y determinar las bandas características en ambos casos.

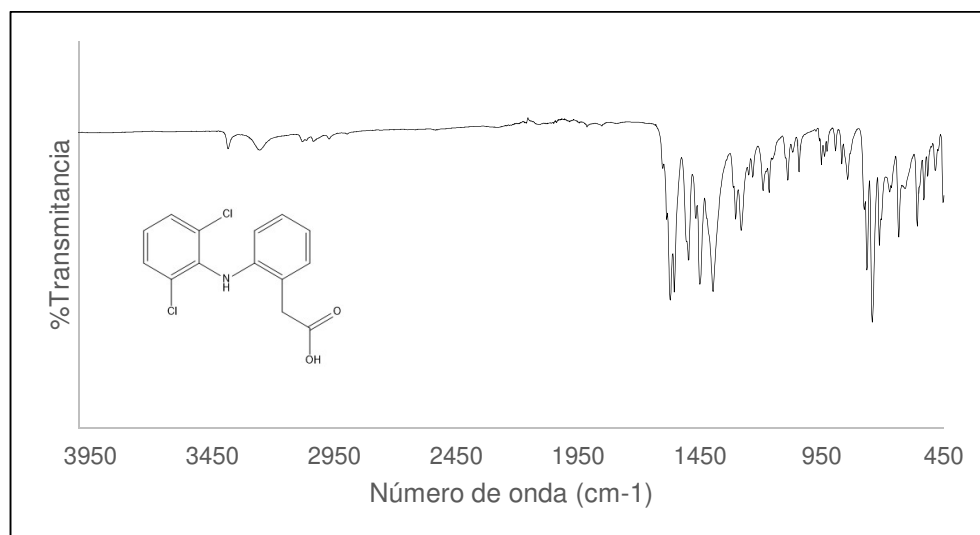


Figura 10. Espectro Infrarrojo del Diclofenaco de sodio (sólido) Sigma-Aldrich.

Tabla 7. Interpretación del espectro de infrarrojo del diclofenaco de sodio (sólido).

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional asociado	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional asociado	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional asociado
3385.07	N-H alargamiento	1460.11	C-H alifático	893.08	C-H aromático
3259.69		1448.54		856.39	
		1392.60		842.89	
3076.46	C-H aromático	1286.52	C=O ácido carboxílico	775.38	Sustitución 1,2,3
		1168.86		763.81	
2970.37	C-H alifático	1280.73	Ar-N alargamiento	742.59	Sustitución en orto
		1236.37			
		1232.51			
1597.05	C=C aromático	1089.78	Ar-Cl	671.22	Meneo N-H
1589.40		1066.63			
1571.98					
1554.62	Flexión N-H	950.90	C-H aromático	634.58	C-Cl
	C=C aromático	939.33		607.57	
		927.76			

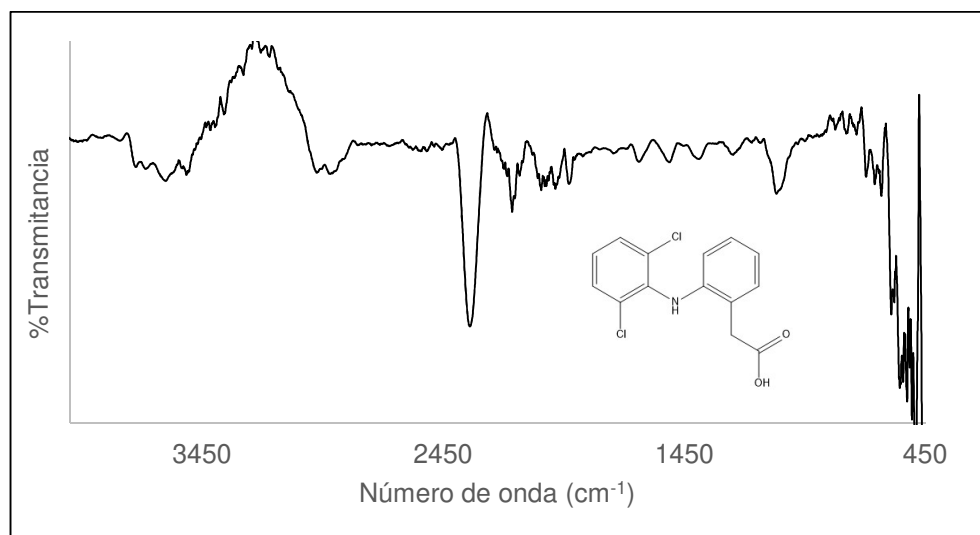


Figura 11. Espectro Infrarrojo del Diclofenaco en forma acuosa.

Tabla 8. Interpretación del espectro de infrarrojo del Diclofenaco en forma acuosa.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional asociado	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional asociado
		2161.32	
3599	C=O ácido carboxílico	2021.45	C=C aromático
		1636.42	
		1507.16	
3354.16	N-H alargamiento	1414.78	C-H alifático
3278.11			
3551.08	Amina	1241.07	C=O ácido carboxílico
3755.09			
3069.76	C-H aromático	1239.28	Ar-N alargamiento
2968	C-H alifático	1064.72	Ar-Cl
2335.8	CO <sub>2</sub>	631.69	C-Cl
		635.55	

De acuerdo a las bandas características encontradas en el análisis del espectro IR, se confirma que se trata de la molécula de diclofenaco.



### 3.1.3 Carbono Total (CT), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>)

El COT y CT fueron realizados mediante la técnica de combustión, mientras que la DQO y DBO<sub>5</sub> fueron realizadas conforme lo indican las respectivas normas (2.2.1), de los cuales se obtuvieron los resultados reportados en la Tabla 9, correspondientes a cada una de las concentraciones iniciales de trabajo (10, 50 y 150 mg/L).

Tabla 9. Valores de CT, COT, DQO y DBO<sub>5</sub> de las soluciones acuosas de Diclofenaco

MUESTRA (mg/L)	COT (mg/L)	CT (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)
10	4.87	6.02	15.25	4.34
50	26.55	31.94	60.43	2.59
150	70.70	93.50	180.36	1.96

Una vez obtenidos los valores de DQO y DBO<sub>5</sub> se calculó el índice de Biodegradabilidad (IB), el cual es la relación entre la demanda química y bioquímica de oxígeno en la muestra de agua.

De acuerdo con Dorys Fajardo, (2005), si el IB (DBO<sub>5</sub>/DQO) es < 0.2 quiere decir que el agua es muy poco biodegradable, mientras que si los valores obtenidos son > 0.6 es muy biodegradable. De acuerdo con lo anterior podemos ver en la Tabla 10 que las tres concentraciones aplicadas en este trabajo cuentan con un I.B. ≤0.2 concluyendo así, que a medida que la concentración del diclofenaco aumenta, el índice de biodegradabilidad disminuye.

Tabla 10. Índice de Biodegradabilidad del Diclofenaco.

MUESTRA (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	IB $\left(\frac{DBO_5}{DQO}\right)$
10	15.25	4.34	0.21
50	60.43	2.59	0.04
150	180.36	1.96	0.01

### 3.1.4 Fluorescencia

La figura 12 muestra la EEM-3D de la muestra inicial analizada. La Tabla 11 indica las propiedades de fluorescencia de los picos mayores encontrados visualmente.

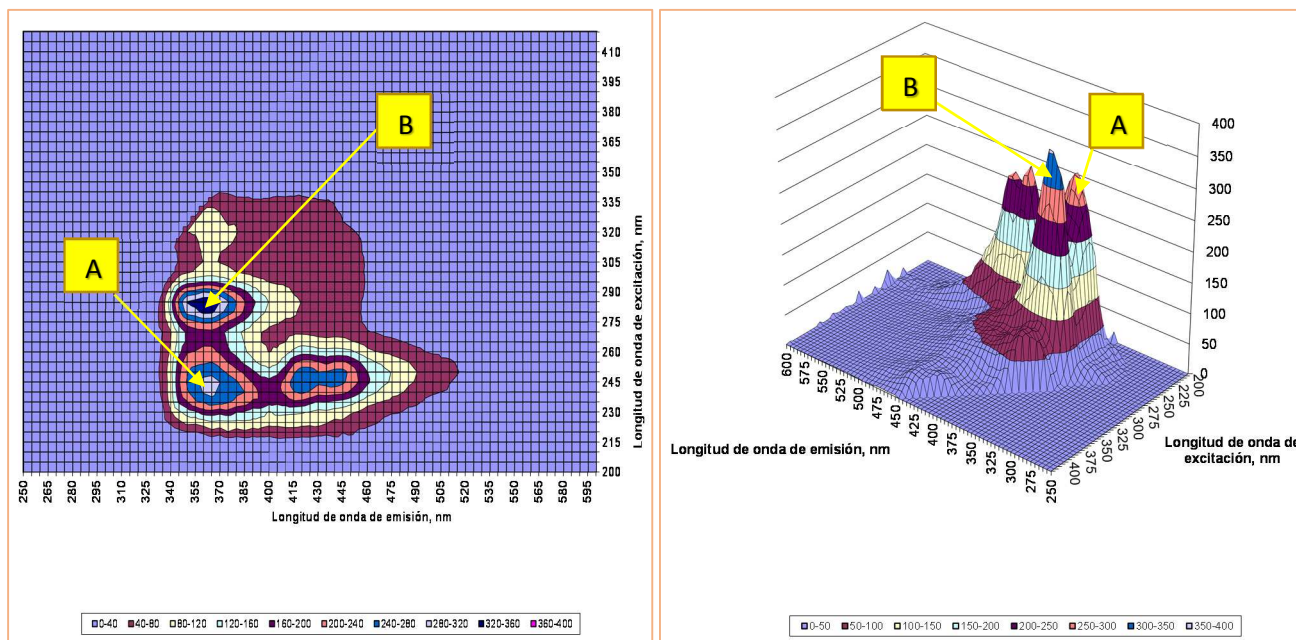


Figura 12. EEM-3D de agua desionizada con 5 mg/L de DQO de diclofenaco antes del tratamiento de electrooxidación.

El diclofenaco presentó dos picos de fluorescencia mayores (Pico A y B) y tres picos menores. El pico A tuvo una  $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$  de 240/362.5 nm y una IF de 299.64 Unidades Arbitrarias de Fluorescencia (UAF). El pico B tuvo una  $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$  de 285/364.5 nm y una IF de 355.54 UAF. Los tres picos menores estuvieron localizados a una  $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$  de 245/420, 250/440 y 320/365 nm, respectivamente.

Tabla 11. Propiedades de fluorescencia de los picos del diclofenaco antes del tratamiento.

Muestra	Pico A			Pico B		
	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	IF, UAF	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	IF, UAF
Sin tratamiento (5 mg/L de DQO)	240	362.5	299.64	285	364.5	355.54

### 3.2 Proceso de Oxidación Avanzada (POA)

El POA fue realizado con base a un diseño factorial  $2^3$ , en donde los tres factores estudiados (tabla 12) se presentan con dos niveles de interés y en la tabla 13 se muestran los resultados obtenidos, aplicando diferentes combinaciones de las variables de estudio en los 8 experimentos realizados por triplicado.

Tabla 12. Factores de Interés.

	+	-
<b>A= Intensidad de corriente</b>	1 A	0.5 A
<b>B= Luz UV</b>	SI	NO
<b>C= Electrolito soporte</b>	1.0 g NaCl	0.5 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Tabla 13. Matriz del diseño factorial  $2^3$

Corrida	A	B	C	Concentración final del Diclofenaco (mg/L)
1	-	-	-	13.2
2	+	-	-	28.9
3	-	+	-	3.0
4	+	+	-	19.6
5	-	-	+	32.8
6	+	-	+	3.3
7	-	+	+	33.6
8	+	+	+	28.4

De acuerdo con las respuestas obtenidas en la tabla 13 de cada uno de los experimentos realizados, se puede observar que las mejores condiciones obtenidas para la realización de los experimentos son: 0.5 A, en presencia de luz UV y utilizando como electrolito soporte el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (Corrida 3) ya que se obtuvo una concentración final de 3 mg/L (98% de mineralización). Por otro lado, en la corrida 6, los experimentos que se llevaron a cabo a 1.0 A, sin luz UV y NaCl como electrolito soporte, se obtuvo un porcentaje de mineralización similar de 97.8% (3.3 mg/L), lo

cual nos indica que estas condiciones también pueden ser idóneas para la realización de la electrooxidación.

### 3.2.1 Efecto del pH.

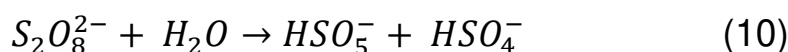
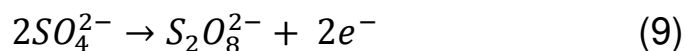
Tabla 14. Efecto del pH en el proceso de electrooxidación.

Interacción	y (mg/L)	% de degradación	Tiempo (min)	A (Amper)	B	C*	pH <sub>0</sub>	pH <sub>f</sub>
<b>m</b>	13.2	90.5	360	0.5	NO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>6.36</b>	<b>4.18</b>
<b>A</b>	28.9	81	360	1	NO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>5.7</b>	<b>3.15</b>
<b>B</b>	3	98	360	0.5	SI	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>5.9</b>	<b>3.83</b>
<b>AB</b>	19.6	87.2	360	1	SI	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>6.3</b>	<b>2.31</b>
<b>C</b>	32.8	77.7	360	0.5	NO	NaCl	<b>5.29</b>	<b>6.71</b>
<b>AC</b>	3.3	97.8	330	1	NO	NaCl	<b>6.1</b>	<b>6.31</b>
<b>BC</b>	33.6	77.1	360	0.5	SI	NaCl	<b>5.94</b>	<b>6.41</b>
<b>ABC</b>	28.4	80.3	360	1	SI	NaCl	<b>6.38</b>	<b>7.06</b>

\* Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5g) y NaCl (1.0g)

Los experimentos fueron realizados a un pH entre 5-6.4, sin embargo, al utilizar electrolito soporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mg/L), el pH disminuyó hasta 2.31. De acuerdo con Brillas et al. (2010), a un pH=2-3, es posible observar un proceso de precipitación-redisolución-degradación del diclofenaco, debido a que el pKa del diclofenaco es de 4.15, por lo que al llevar a cabo los experimentos a pH mayor al pKa se favorece la solubilidad del compuesto porque el grado de ionización es mayor y por el contrario a pH menor al pKa se promueve la baja solubilidad del diclofenaco en medio ácido (Brillas et al., 2010).

La disminución del pH al utilizar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte, podría explicarse debido a que se podría estar generando el ión persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) el cual al ser una base débil, propicia un medio ácido (reacción 10) ya que puede hidrolizarse para formar el ión peroxomonosulfato (HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>) y el ión bisulfato (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (Neta y Ross, 1998).



Esta disminución de pH ocasiona una interferencia en la caracterización final de las soluciones, ya que aparentemente se degrada el diclofenaco en su totalidad, sin embargo, solo se encuentra precipitado, razón por la cual es necesaria una buena elección del electrolito soporte o bien tener un control del pH mediante un buffer para mantenerlo en un intervalo entre 5-6.4.

Por otra parte, para el NaCl no se presentó disminución en el pH lo cual se debe a que al generarse el ión  $Cl^-$ , es oxidado a  $Cl_{2(g)}$  y esto se comprobó cualitativamente mediante el olor característico a cloro.

Por esta razón, los experimentos subsecuentes se realizaron de acuerdo con las condiciones de operación establecidas en la corrida 6, para asegurar la degradación del diclofenaco y no su insolubilidad.

### 3.2.2 Efecto de la corriente

Tabla 15. Efecto de la corriente en el proceso de electrooxidación.

Interacción	A	y (mg/L)	% de degradación	Tiempo (min)	F <sub>0</sub>	Probabilidad	Interacción	A	y (mg/L)	% de degradación	Tiempo (min)	F <sub>0</sub>	Probabilidad
	0.5 A	13.2	90.5	360	5.25	0	<b>A</b>	1 A	28.9	81	360	0.25	0.627
<b>B</b>	0.5 A	3	98	360	0.59	0.452	<b>AB</b>	1 A	19.6	87.2	360	3.88	0.067
<b>C</b>	0.5 A	32.8	77.7	360	1.99	0.178	<b>AC</b>	1 A	3.3	97.8	330	18.38	0.001
<b>BC</b>	0.5 A	33.6	77.1	360	7.89	0.013	<b>ABC</b>	1 A	28.4	80.3	360	3.77	0.07

En la figura 13 se presenta el efecto de la intensidad y densidad de corriente eléctrica aplicada en la disminución de la concentración de diclofenaco en el proceso de electrooxidación. Se encontró que al aplicar una intensidad de corriente de 1 A ( $J=25.29 \text{ A/m}^2$ ) la mejor degradación se presenta al usar NaCl en ausencia de luz (3.3 mg/L); mientras que para una intensidad de corriente de 0.5 A ( $J=12.64 \text{ A/m}^2$ ) se obtiene una degradación menor (32.8 mg/L) notando así que a mayor intensidad de corriente se favorece el proceso de electrooxidación debido a que la concentración de radicales ( $HO\cdot$ ) generados es mayor. Por otro lado, al utilizar una intensidad de corriente de 0.5 A ( $J=12.64 \text{ A/m}^2$ ) se puede observar que existe una diferencia entre

el uso de cada uno de los electrolitos soporte, ya que al usar con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se obtienen mejores porcentajes de degradación a una intensidad de corriente menor (90.5 y 98%), esto se atribuye a que a menor intensidad de corriente se obtiene una producción menor de radicales persulfato, los cuales en conjunto con los radicales hidroxilo llevan a cabo la oxidación del diclofenaco. Sin embargo, al usar este electrolito soporte se presentó una disminución del pH, lo cual causa una interferencia en los experimentos y por lo tanto en los porcentajes de remoción.

De acuerdo con el análisis de ANOVA se puede observar que el valor de  $F_0$  (0.25) para la variable A (Intensidad de corriente) se encuentra dentro del valor de aceptación (5.25) lo cual nos dice que dicha variable tiene un efecto en el proceso de electrooxidación.

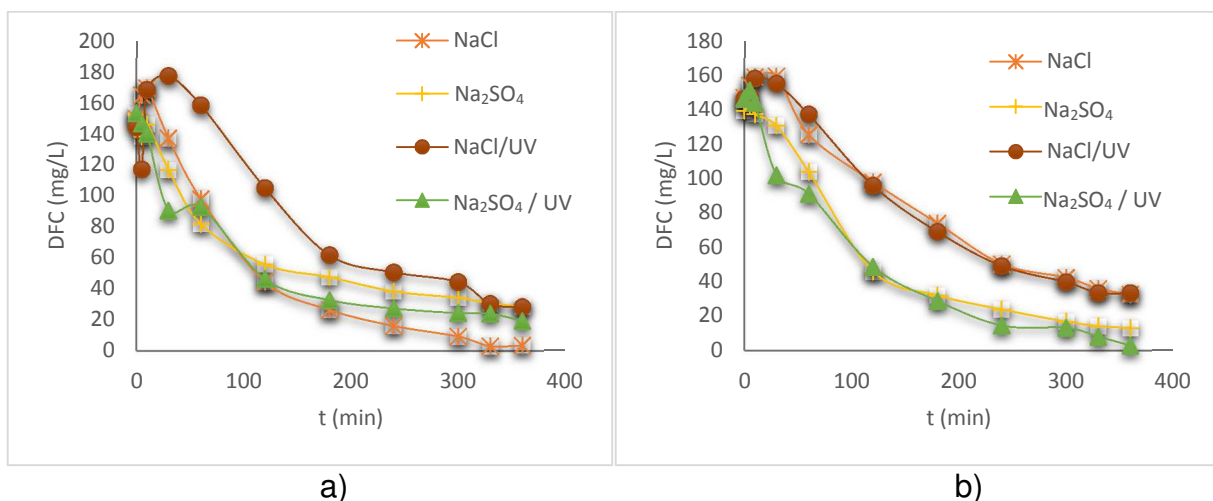


Figura 13. Disminución de la concentración (150 mg/L) de Diclofenaco a las 2 intensidades de corriente estudiadas a) 1.0 A y b) 0.5 A

Un factor a considerar dentro del efecto de la corriente es el consumo energético del sistema que se produjo durante la realización de los experimentos (tabla 16), en donde De acuerdo a la Comisión Federal de Electricidad (CFE), se consideró un costo de \$0.58 el KWh, costo aplicable para el consumo básico de la ciudad de Toluca, así como un tiempo de experimento de 3 h que es el tiempo en el que la degradación comienza a tener un comportamiento constante, obteniendo así que los experimentos realizados a 1.0 A tienen un costo de \$31.8 por  $\text{m}^3$ , mientras que al realizar los experimentos a una intensidad de 0.5 A se obtuvo un costo energético de \$12.0 por  $\text{m}^3$ . De acuerdo a lo anterior se puede observar que ambos procesos son viables

debido a que presentan un costo asequible, el cual puede ser subvencionado mediante el uso de paneles solares para promover el uso sustentable de energía verde.

Tabla 16. Costo energético

Intensidad de Corriente (A)	Voltaje (V)	Tiempo de experimento (min)	Consumo energético (KW/m <sup>3</sup> )	Costo energético (MNX/m <sup>3</sup> )
0.5	5.5	180	20.63	12.0
1.0	7.3	180	54.75	31.8

Por otro lado, la eficiencia es la relación de la corriente consumida por la degradación del contaminante orgánico. Mientras que la eficiencia de corriente instantánea (ECI) es la eficiencia actual en el momento dado de la electroxidación (Linares Hernández *et al.*, 2017). La ECI fue calculada mediante la fórmula descrita en el Anexo IV.

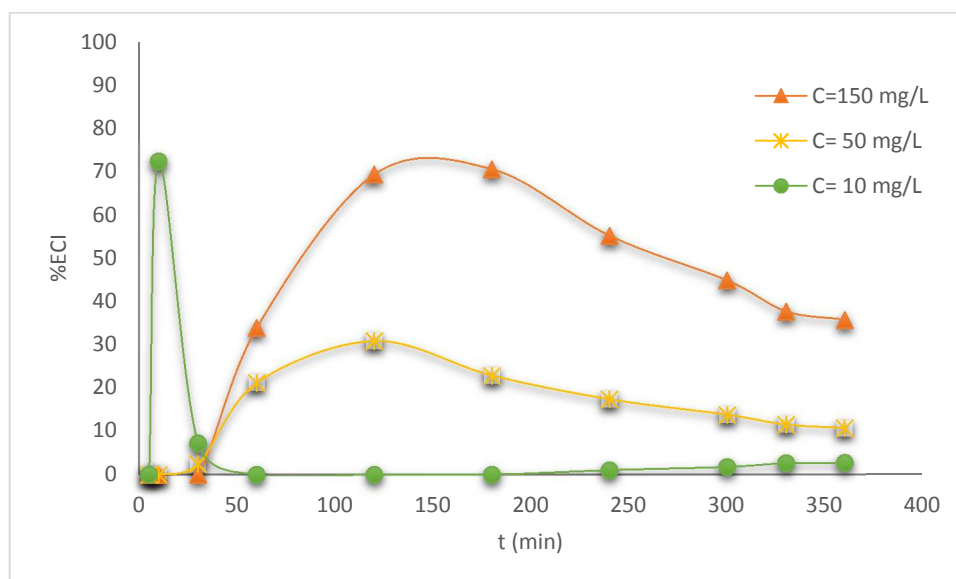


Figura 14. % de ECI durante la reacción de electroxidación del diclofenaco.

De acuerdo con la figura 14 se puede observar que la mejor eficiencia de corriente para los experimentos de 150 y 50 mg/L se encuentra dentro de los primeros 120-180 minutos de la reacción, mientras que el comportamiento de la eficiencia en el experimento de 10 mg/L es en los primeros 10 minutos. Lo anterior puede atribuirse a

que en ese momento es donde se encuentra la mayor presencia de radicales HO•. Por otra parte, la disminución del ECI puede explicarse debido al agotamiento de los radicales libres en las proximidades de la superficie del electrodo y a la disminución de la concentración del fármaco.

### 3.2.3 Efecto de la Luz UV

Tabla 17. Efecto de la Luz UV en el proceso de la electrooxidación.

Interacción	B	y (mg/L)	% de degradación	Tiempo (min)	F <sub>0</sub>	Probabilidad	Interacción	B	y (mg/L)	% de degradación	Tiempo (min)	F <sub>0</sub>	Probabilidad
m	NO	13.2	90.5	360	5.25	0	B	SI	3	98	360	0.59	0.452
A	NO	28.9	81	360	0.25	0.627	AB	SI	19.6	87.2	360	3.88	0.067
C	NO	32.8	77.7	360	1.99	0.178	BC	SI	33.6	77.1	360	7.89	0.013
AC	NO	3.3	97.8	330	18.38	0.001	ABC	SI	28.4	80.3	360	3.77	0.07

En la figura 15 se observa el comportamiento de los experimentos en presencia y ausencia de luz UV.

La irradiación UV tiene como principal función romper los enlaces químicos cuando la energía fotónica absorbida excede la energía de enlace. Cuando el vínculo está roto, un electrón desapareado permanece en cada fragmento y se forman radicales como resultado. Un claro ejemplo de esto son los compuestos clorados como el diclofenaco, el cual bajo radiación UV puede romper un enlace de C-Cl relativamente débil (Energía de disociación de enlace= 330 kJ/mol) que da como resultado la formación de un radical de cloro y un electrón desapareado en el carbono de la molécula orgánica (Keen *et al.*, 2013). Gracias a lo anterior era de esperarse que el porcentaje de degradación al usar NaCl como electrolito soporte aumentara en presencia de luz UV, sin embargo, los experimentos realizados a 0.5 A ( $J=12.64 \text{ A/m}^2$ ) en ausencia de luz UV la eficiencia fue de 77.7%; en tanto que a 0.5 A en presencia UV, la eficiencia fue muy similar, siendo del 77.1%. Por otra parte, los experimentos a 1 A ( $J= 25.29 \text{ A/m}^2$ ) y en presencia de luz UV, se obtuvo el 80.3% de mineralización y en ausencia de luz UV la eficiencia se incrementó a 97.8%. Por lo que la presencia de luz UV no presenta un efecto positivo en la degradación del diclofenaco.



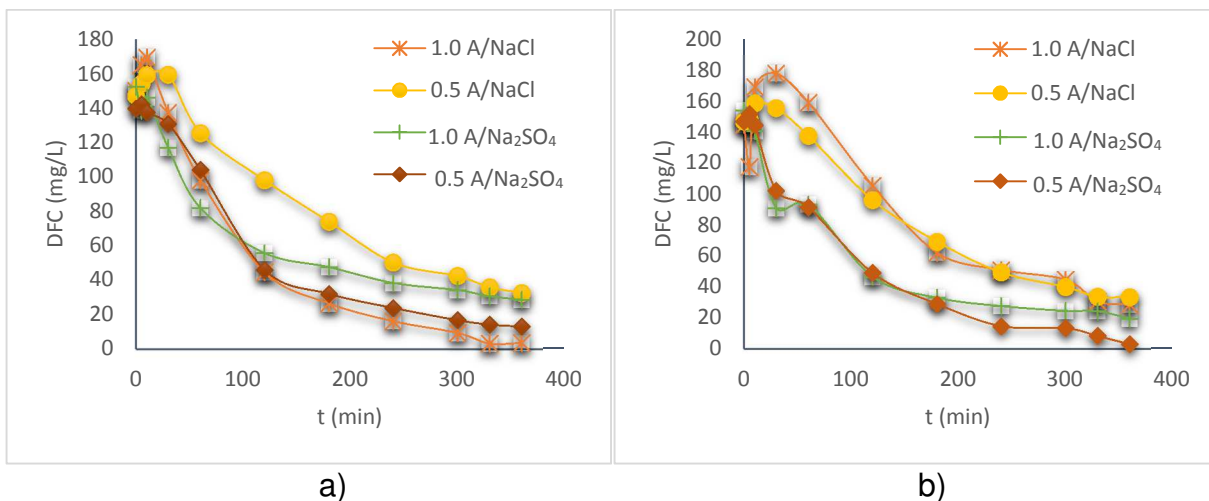


Figura 15. Disminución de la concentración del Diclofenaco (150 mg/L) de acuerdo a la presencia o ausencia de luz UV. a) Sin Luz y b) Con Luz UV

Por otro lado, al usar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte se puede notar que existe una mayor mineralización del diclofenaco en presencia de luz UV, lo anterior debido a que en presencia de luz UV se genera el radical sulfato a partir del ión persulfato formado en el proceso de oxidación (ecuación 13), el cual tiene un alto potencial redox ( $E^\circ = 2.5\text{-}3.1\text{ V}$ ). Además, los radicales sulfato son más selectivos que  $\text{HO}\cdot$  para la oxidación de contaminantes orgánicos (Lu *et al.*, 2017).



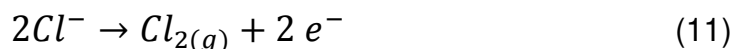
De acuerdo con lo anterior la presencia de luz UV y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte favorece la generación de radical sulfato, el cual es un oxidante más fuerte que el hidroxilo, sin embargo, al no tener control del pH es posible la precipitación-redisolución-degradación del diclofenaco.

### 3.2.4 Efecto del electrolito soporte

Tabla 18. Efecto del electrolito soporte en el proceso de electrooxidación.

Interacción	B	Y (mg/L)	% de degradación	Tiempo (min)	F <sub>0</sub>	Probabilidad	Interacción	B	Y (mg/L)	% de degradación	Tiempo (min)	F <sub>0</sub>	Probabilidad
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.2	90.5	360	5.25	0	C	NaCl	32.8	77.7	360	1.99	0.178
A	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28.9	81	360	0.25	0.627	AC	NaCl	3.3	97.8	330	18.38	0.001
B	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	98	360	0.59	0.452	BC	NaCl	33.6	77.1	360	7.89	0.013
AB	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.6	87.2	360	3.88	0.067	ABC	NaCl	28.4	80.3	360	3.77	0.07

Otro de los factores estudiados fue el electrolito soporte en donde se aplicó NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.0 y 0.5 g respectivamente). En la figura 16 se puede observar que cuando es utilizado NaCl como electrolito soporte y una intensidad de corriente de 1 A (J= 25.29 A/m<sup>2</sup>) se obtiene una eficiencia alta (97.8% de remoción). Lo anterior podría deberse a que la forma desprotonada del diclofenaco (pKa= 4.2) es bastante soluble en medio neutro lo que indica que es siempre la especie electroactiva susceptible a ser oxidada (Pérez-Estrada *et al.*, 2005; Brillas *et al.*, 2010). Esta oxidación puede verse favorecida por la reacción (11), a partir de los iones cloruro del medio acuoso es posible la formación de cloro gas, propiciando una mayor oxidación indirecta del diclofenaco (Brillas and Sirés, 2015).



Cabe mencionar que de acuerdo a investigaciones de Brillas y Sirés (2015) la oxidación mediada con cloro activo se vuelve más rápida en medios ácidos que en alcalinos debido al potencial estándar del Cl<sub>2</sub> (E ° = 1,36 V / SHE). Sin embargo, el mayor inconveniente de este procedimiento es que es susceptible de generar y acumular cloroderivados tóxicos, trihalometanos y cloraminas, que aumentan la toxicidad del efluente, sin olvidar la baja solubilidad del diclofenaco en medios ácidos ocasionando así una interferencia en los resultados obtenidos.

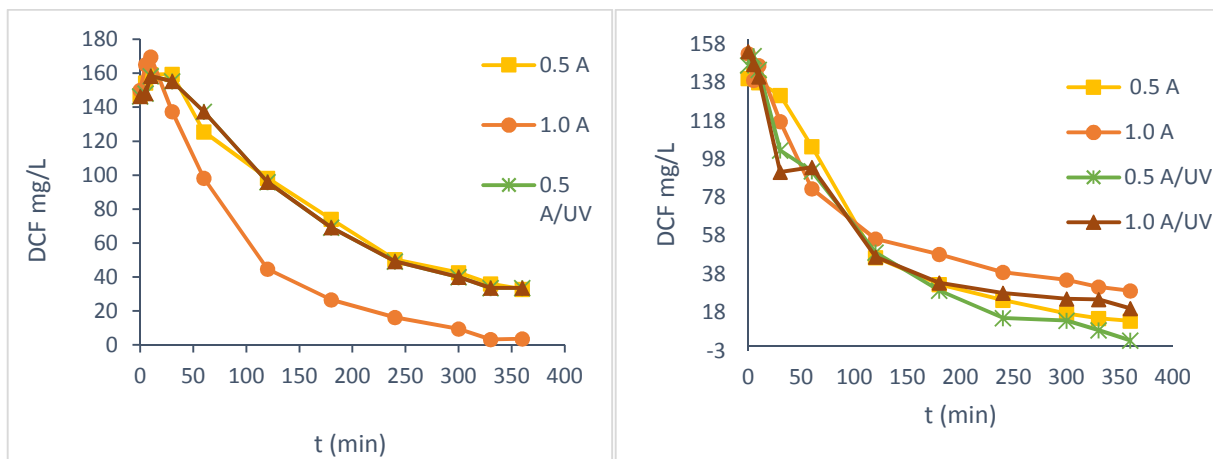
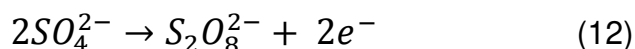


Figura 16. Disminución de la concentración de Diclofenaco (150 mg/L) a los 2 electrolitos soporte estudiados a) NaCl y b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Por otro lado al utilizar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, intensidad de corriente de 0.5 A ( $J=12.64 \text{ A/m}^2$ ) y la presencia de luz UV se puede observar (figura 16) una mejor remoción (98%), este resultado podría atribuirse además de la cantidad relativa radicales HO• que se producen en el medio, a la formación de oxidantes más débiles como el persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) (Ecuación 12), sin embargo al formarse el ión persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), el cual es una base débil, se propicia la generación de un medio ácido al reaccionar con el medio acuoso presente dentro del proceso, posiblemente ocasionando el fenómeno de precipitación-redisolución-degradación del diclofenaco antes mencionado.



En la figura 17 es posible observar el efecto de la concentración del electrolito soporte (sulfato de sodio), cuando se aplicó 1.0 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la concentración final de diclofenaco a los 240 minutos fue de 0 mg/L, teniendo una eficiencia del 100%, sin embargo al momento de monitorear el pH se obtuvieron valores de entre 2-3 lo cual es un interferente debido a la baja solubilidad del diclofenaco en medio ácido y podría estar presente el fenómeno de precipitación-redisolución-degradación del diclofenaco (Brillas *et al.*, 2010), por este motivo se decidió utilizar 0.5 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obteniendo una disminución en la eficiencia del 19%, así como un aumento en el pH entre 3-3.5

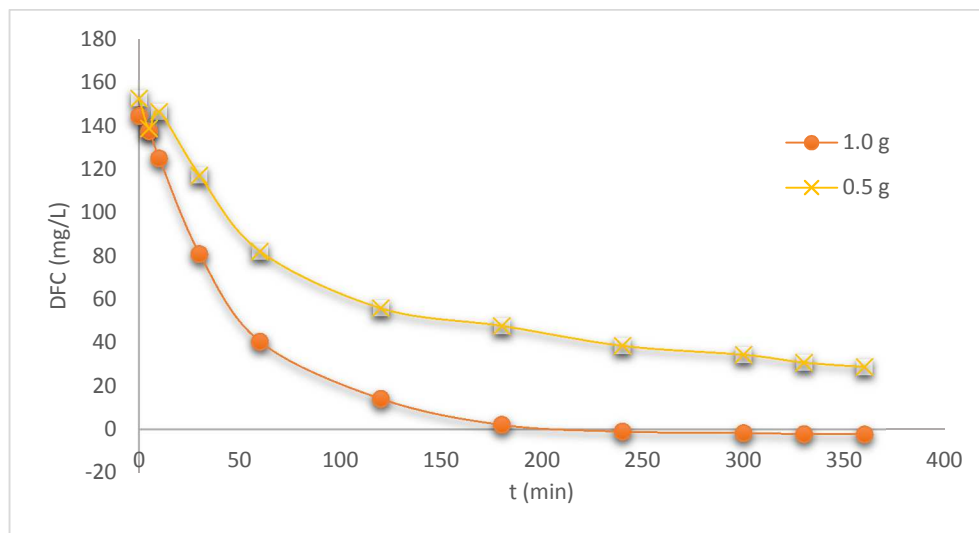
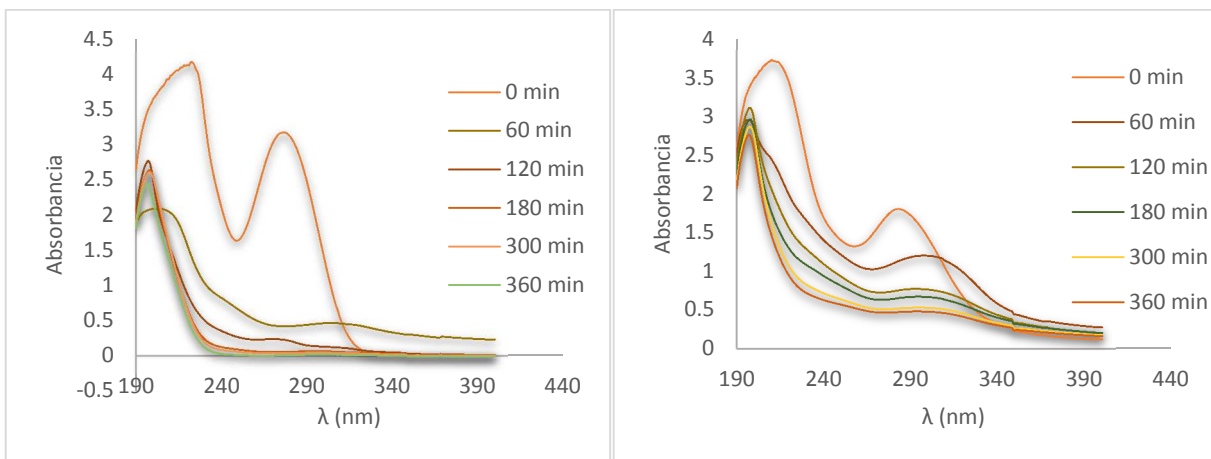


Figura 17. Disminución de la concentración de Diclofenaco a 1 A usando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte.

De acuerdo con lo anterior y al ANOVA (3.2.8) el electrolito soporte es el factor que tiene mayor efecto dentro de la reacción, ya que presenta un valor  $P=0.067$ .

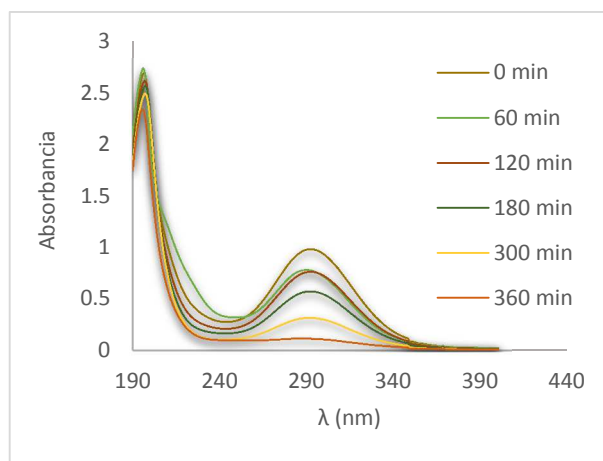
### 3.2.5 Efecto de la concentración

A continuación, se muestran los barridos de UV-Vis (Figura 18) que se obtuvieron de los experimentos realizados a las diferentes concentraciones de estudio (150, 50 y 10 mg/L), antes y después del tratamiento por electrooxidación. Se puede observar una disminución gradual de concentración en el experimento a 10 mg/L, teniendo así una concentración final de 0 mg/L a un tiempo de 330 min. Mientras que a la concentración inicial 150 mg/L se observa una disminución drástica hasta los 60 minutos de tratamiento, con lo cual se puede asegurar que la primer hora de tratamiento es la más eficiente ya que se obtiene más del 50% de mineralización del diclofenaco. De acuerdo con lo anterior, al incrementar la concentración del fármaco, el tiempo de tratamiento es mayor y la eficiencia disminuye, ya que a 150 mg/L, se obtiene al final del tratamiento 8 mg/L.



a)

b)



c)

Figura 18. Barrido UV-Vis de Diclofenaco a las 3 concentraciones de estudio a 1.0 A a) 150 mg/L, b) 50 mg/L y c) 10 mg/L.

Por otra parte, cabe mencionar que se puede observar un ligero desplazamiento en los espectros correspondientes a 150 y 50 mg/L, lo cual puede atribuirse a la presencia de intermediarios del proceso de electrooxidación.

### 3.2.6 Cinética de degradación del Diclofenaco

De acuerdo a la literatura, el diclofenaco presenta una cinética de degradación de primer orden (Brillas *et al.*, 2010; Rivas *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2017), como se puede observar en la figura 18 donde se graficaron los resultados y se obtuvieron las constantes cinéticas (tabla 20) así como el coeficiente de correlación lineal. La constante de velocidad es una constante de proporcionalidad directa entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos; es decir en cuanto mayor es la concentración, mayor es la velocidad. Así mismo se obtuvo el tiempo de vida media del diclofenaco a cada una de las condiciones establecidas, el cuál es definido como el tiempo necesario para consumir la mitad de la sustancia original.

Tabla 19. Constantes de velocidad de diclofenaco reportadas en la literatura

Tratamiento de Diclofenaco	K (min <sup>-1</sup> )	Referencia
Fotólisis con persulfato activado por UV	2.34×10 <sup>-2</sup>	(Lu <i>et al.</i> , 2017)
Oxidación Anódica	Ánodo de Pt: 3.24×10 <sup>-3</sup> (300 mA)	(Brillas <i>et al.</i> , 2010)
	Ánodo de DDB: 7.20×10 <sup>-3</sup> (50 mA)	
	9.60×10 <sup>-3</sup> (100 mA)	
	1.02×10 <sup>-2</sup> (300 mA)	
	1.32×10 <sup>-2</sup> (450 mA)	

Se puede observar que de acuerdo a las constantes cinéticas se obtuvo el tiempo de vida media del diclofenaco en cada uno de los experimentos, teniendo que el experimento realizado con NaCl como electrolito soporte, 1.0 A y en ausencia de luz UV presentó la constante de velocidad más alta (1.08×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>), la cual es muy parecida a la obtenida por Brillas *et al.* (2010) de 1.02×10<sup>-2</sup> y 1.32×10<sup>-2</sup> a una intensidad de corriente de 300 y 450 mA respectivamente. De igual manera se obtuvo un tiempo de vida media más pequeño (63.89 min) mientras que al aplicar una intensidad de corriente de 0.5 A se observa que se tuvo una constante de velocidad más baja (4.5×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>) y mayor tiempo de vida media del fármaco (153.3 min).

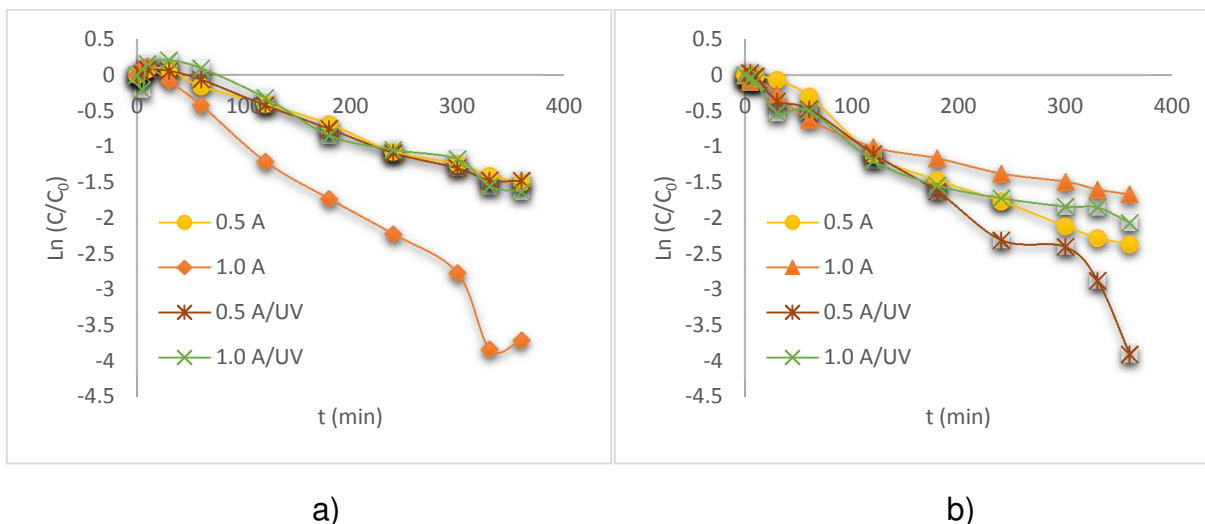


Figura 19. Representación gráfica del modelo cinético del diclofenaco a) NaCl y b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tabla 20. Modelo Cinético de la degradación del diclofenaco.

Muestra	Ecuación	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)	
NaCl	0.5 A	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0045t + 0.104$	4.5x10 <sup>-3</sup>	0.99	153.30
	1.0 A	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0108t + 0.1738$	1.08x10 <sup>-2</sup>	0.99	63.89
	0.5 A/UV	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0046t + 0.1034$	4.6x10 <sup>-3</sup>	0.99	150.00
	1.0 A/UV	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0048t + 0.1446$	4.8x10 <sup>-3</sup>	0.94	143.75
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 A	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.007t + 0.0087$	7x10 <sup>-3</sup>	0.98	98.57
	1.0 A	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0046t - 0.163$	4.6x10 <sup>-3</sup>	0.94	150.00
	0.5 A/UV	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0095t + 0.0523$	9.5x10 <sup>-3</sup>	0.97	72.63
	1.0 A/UV	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -0.0056t - 0.1961$	5.6x10 <sup>-3</sup>	0.93	123.21

### 3.2.7 Algoritmo de Yates

Para conocer el efecto que tiene cada una de las variables de estudio se resolvió el algoritmo de Yates (Anexo II). A partir del cual se obtiene la siguiente ecuación:

$$Y = 5.85 - 0.6A + 1.6B + 8.35C$$

A= Intensidad de corriente (-0.6 mg/L)

B= Luz UV (1.6 mg/L)

C= Electrolito soporte (8.35 mg/L)

Deduciendo a partir de la ecuación anterior que:

1. Al incrementar la intensidad de corriente de 0.5 a 1.0 A, la degradación del diclofenaco se favorece en 0.6 mg/L
2. La presencia de luz UV en los experimentos, representa una disminución de la concentración final del diclofenaco de 1.6 mg/L.
3. Al utilizar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte se favorece la degradación del diclofenaco en 8.35 mg/L.
4. La naturaleza del electrolito soporte es la variable que presenta una mayor influencia en el proceso de electroxidación.

De acuerdo con la solución del algoritmo de Yates, las condiciones favorables en el proceso de electroxidación son a 1.0 A, en presencia de luz UV y con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito soporte, sin embargo, debido a la presencia del proceso de precipitación-redisolución-degradación del diclofenaco no se ocuparon estas condiciones.



### 3.2.8 Análisis de Varianza

El análisis de varianza (tabla 21) mostrado en la tabla nos confirma la magnitud de cada uno de los efectos, observando que el efecto con mayor significancia es el electrolito soporte ya que cuenta con un valor de P muy pequeño. La interacción AB es significativa, teniendo un nivel aproximado de 19%; por lo tanto, existe una ligera interacción entre la intensidad de corriente y la luz UV. Mientras que la interacción entre los tres efectos también cuenta con un valor significativo de 10% lo cual nos indica de nueva cuenta que existe interacción entre los 3 efectos de estudio.

Tabla 21. Análisis de varianza del diseño factorial 2<sup>3</sup>.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F <sub>0</sub>	Valor P
<b>Modelo</b>	7	2906.68	415.24	5.25	0.000
<b>A</b> (Intensidad de Corriente)	1	19.44	19.44	0.25	0.627
<b>B</b> (Luz UV)	1	47.04	47.04	0.59	0.452
<b>C</b> (Electrolito soporte)	1	306.73	306.73	3.88	0.067
<b>AB</b>	1	157.08	157.08	1.99	0.178
<b>AC</b>	1	1453.93	1453.93	18.38	0.001
<b>BC</b>	1	624.24	624.24	7.89	0.013
<b>ABC</b>	1	298.21	298.21	3.77	0.070
<b>Error</b>	16	1265.86	79.12		
<b>Total</b>	23	4172.54			

### 3.3 Caracterización del diclofenaco después del tratamiento de electroxidación

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de las soluciones acuosas de diclofenaco de 10, 50 y 150 mg/L después del tratamiento de electroxidación, empleando NaCl como electrolito soporte y una intensidad de corriente de 1.0 A en ausencia de luz UV.

#### 3.3.1 Espectroscopia Infrarroja

La figura 20 muestra el espectro de infrarrojo que se obtuvo al final del proceso de electroxidación, dicho comportamiento fue reportado en las 3 concentraciones tratadas (10, 50 y 150 mg/L), en el cual se puede apreciar que las señales que se presentaban por encima de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  ahora se presentan como ruido, las señales pertenecientes a C=C aromático ( $1636.32$  y  $1570.16\text{ cm}^{-1}$ ) aún se presentan, mientras que las señales pertenecientes a C=O ácido carboxílico ( $1242.07\text{ cm}^{-1}$ ), C-H alifático ( $2968\text{ cm}^{-1}$ ), C-Cl ( $631.69\text{ cm}^{-1}$ ) y Ar-Cl ( $1064.72\text{ cm}^{-1}$ ) han desaparecido, lo cual nos indica una degradación del diclofenaco (10 mg/L) o la poca presencia de este (50 y 150 mg/L), sin embargo las señales presentes pueden atribuirse a los productos finales de la degradación.

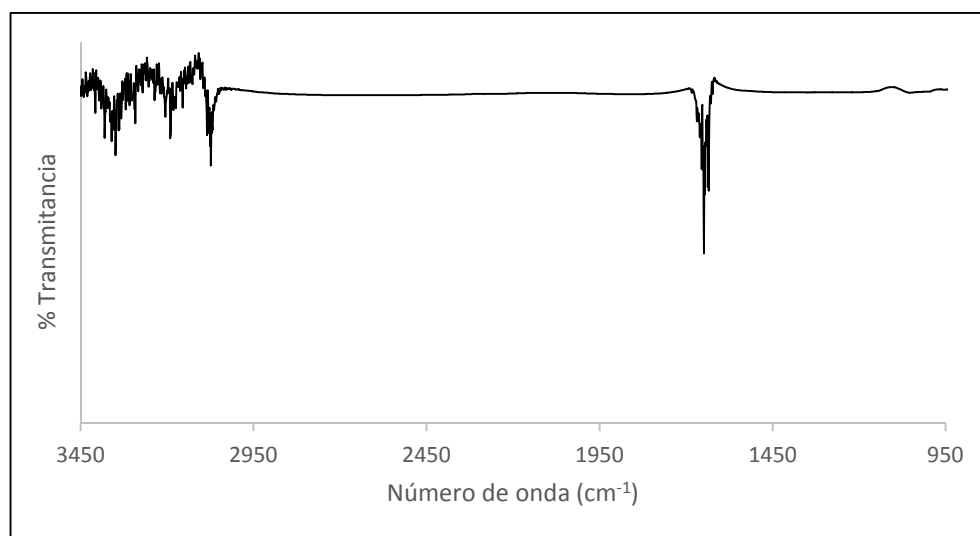
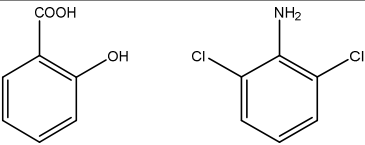
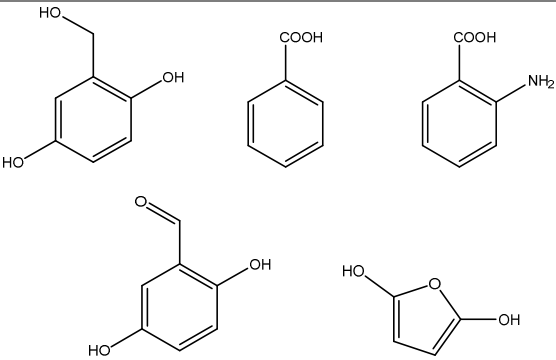
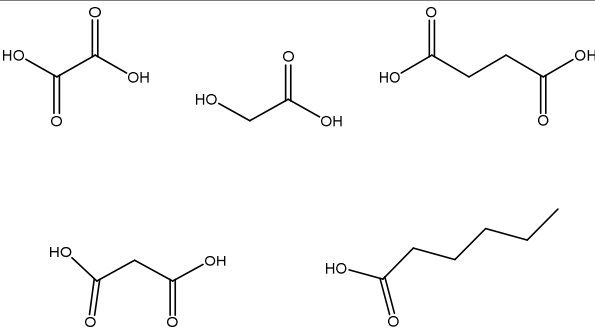


Figura 20. Espectro Infrarrojo de la solución de diclofenaco (10mg/L) después del tratamiento de electroxidación.

### 3.3.1.1 Mecanismo de reacción

De acuerdo con Zhao *et al.*, (2009) el mecanismo de reacción para la degradación del diclofenaco mediante un proceso de electrooxidación se divide en 3 etapas las cuales se muestran en la tabla 22. Los intermediarios ahí descritos han sido reportados también para procesos de degradación con presencia de luz UV. Por otra parte Brillas *et al.*, (2010) propone una vía de degradación inicial bajo la acción de radicales hidroxilo formados en la superficie del ánodo de DDB de acuerdo a la figura 21, teniendo así que el ácido 2-hidrofenilacético y la 2,6-Dicloroanilina son intermediarios esenciales en el paso inicial de la degradación del diclofenaco.

Tabla 22. Intermediarios teóricos presentes en la degradación del diclofenaco mediante un proceso de electrooxidación.

Etapa	Intermediario
1	
2	
3	
Productos	$Cl_{2(g)}$ $CO_2$ $H_2O$

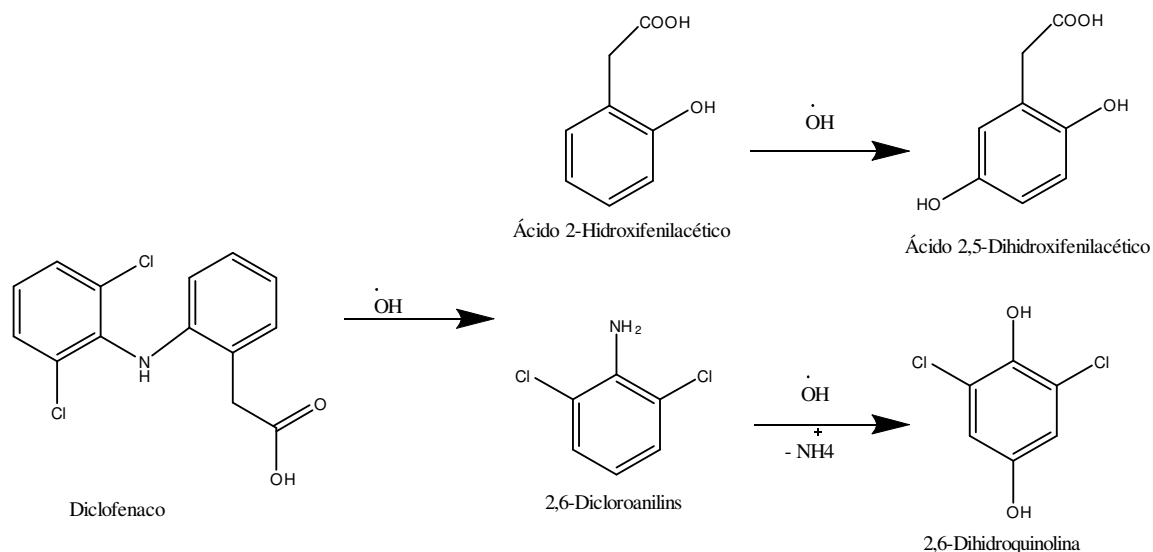
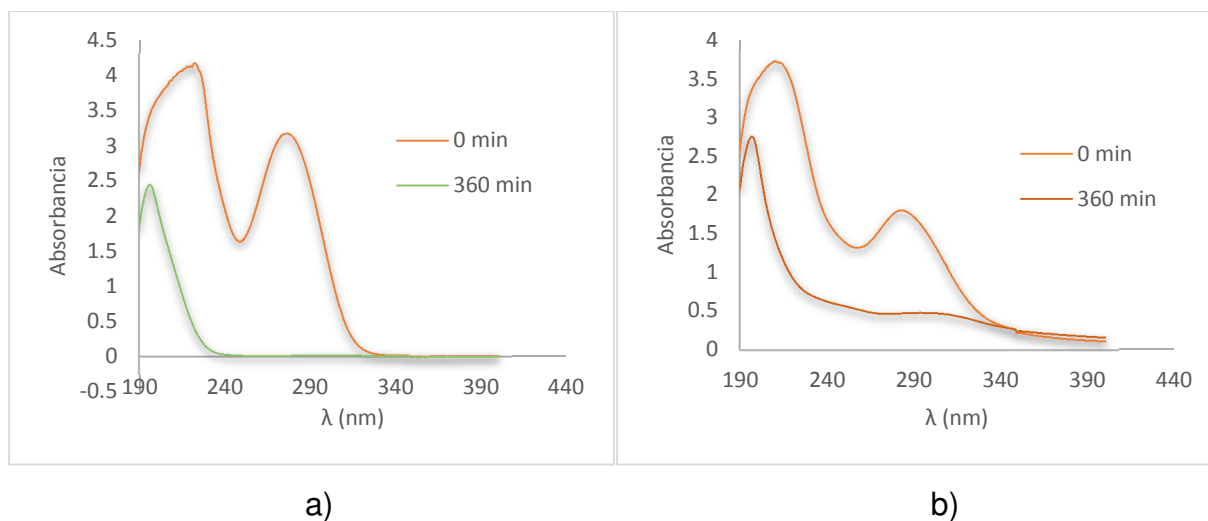
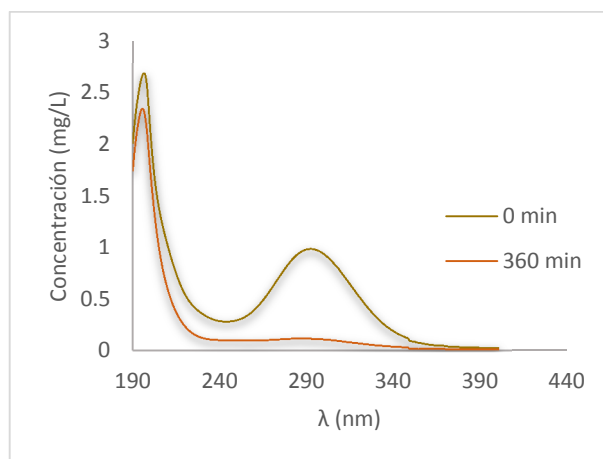


Figura 21. Mecanismo teórico propuesto de la degradación inicial del diclofenaco mediante un proceso de electrooxidación. (Brillas et al., 2010)

### 3.3.2 Espectrofotometría UV-Vis

En la figura 22 se puede observar la disminución de la banda de absorción característica del diclofenaco (276 nm) lo cual nos indica que si se presentó la mineralización del fármaco sin la generación de algún subproducto final de la reacción.





c)

Figura 22. Barrido UV-Vis de Diclofenaco a las 3 concentraciones de estudio a) 150 mg/L (97.8%), b) 50 mg/L (73.3%) y c) 10 mg/L (100%).

### 3.3.3 Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO<sub>5</sub>)

En la tabla 23 se muestran los valores de COT, DQO Y DBO<sub>5</sub> obtenidos antes y después del tratamiento, en donde se puede observar que en términos de DQO y DBO<sub>5</sub> se presenta una eficiencia del 100%, a excepción de la concentración de 150 mg/L en donde en términos de DQO se obtiene una eficiencia del 89.3% por lo cual se concluye que aún presenta sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos.

Por otro lado, en términos de COT se obtuvieron las siguientes eficiencias: a una concentración inicial de 150 mg/L, la eficiencia alcanzada fue de 64.4%, mientras que para una concentración inicial de 50 mg/L, se observó el 43.4% de mineralización y para la concentración más baja de 10 mg/L, se obtuvo el 63.7%.

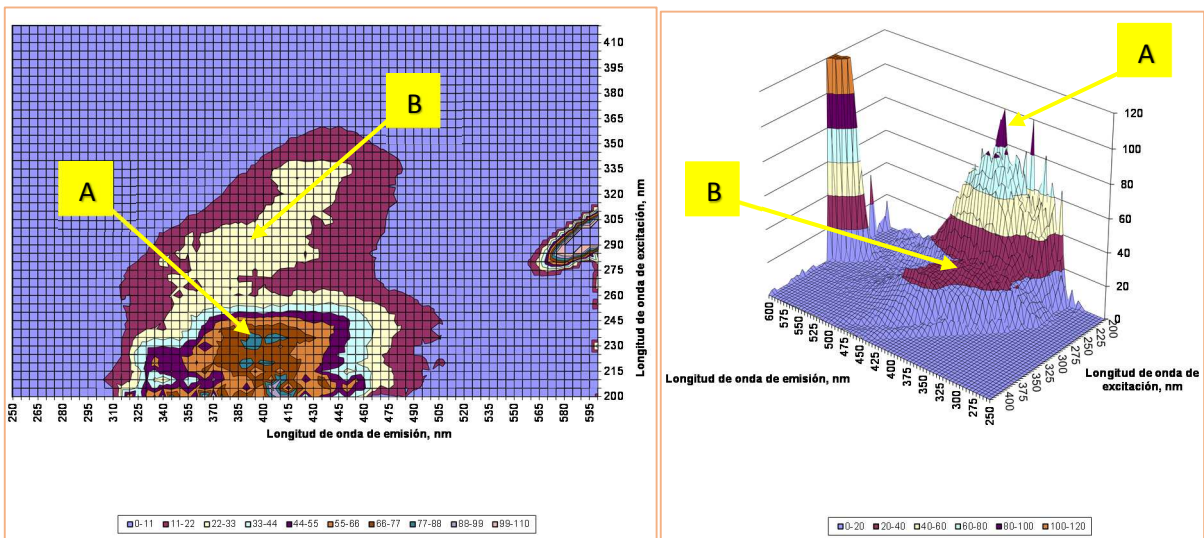
Tabla 23. Valores de COT, DQO y DBO5 de las soluciones acuosas de Diclofenaco antes y después del tratamiento de electroxidación.

MUESTRA (mg/L)	COT (mg/L)	CT (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	% de mineralización
C <sub>0</sub> = 10	4.87	6.02	15.25	4.34	63.7
C <sub>f</sub> = 10	1.77	2.43	0.00	0.00	
C <sub>0</sub> = 50	26.55	31.94	60.43	2.59	43.4
C <sub>f</sub> = 50	15.03	19.05	0.00	0.00	
C <sub>0</sub> = 150	70.70	93.50	180.36	1.96	64.4
C <sub>f</sub> = 150	25.15	44.20	8.13	0.00	

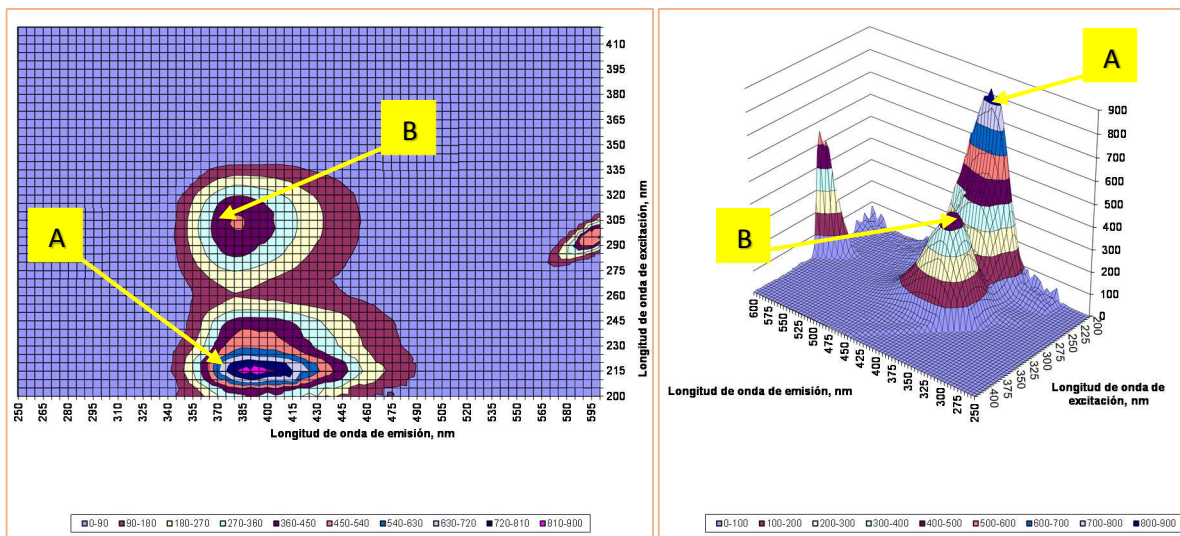
C<sub>0</sub>= concentración inicial; C<sub>f</sub>= concentración final

### 3.3.4 Fluorescencia

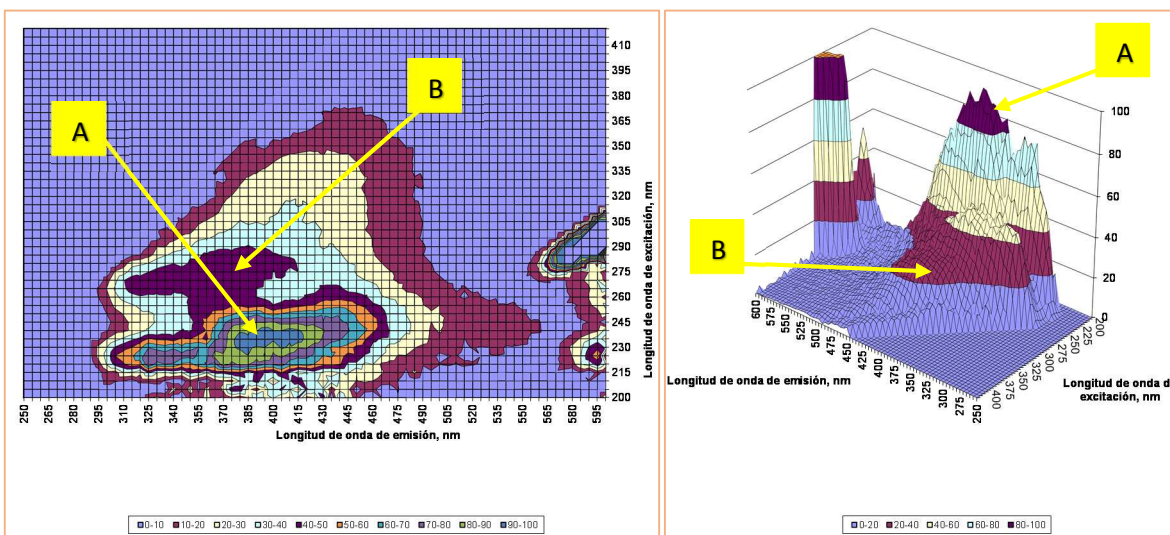
En la Tabla 24 se muestra que la IF de todos los picos de fluorescencia disminuyó después del tratamiento electroquímico, indicando que el diclofenaco presentó una disminución en la concentración o desapareció con el tratamiento, excepto cuando la concentración inicial fue de 150 mg/L. Este incremento en la IF de la muestra con 150 mg/L se debe a que la muestra final tiene una concentración de 8.13 mg/L en términos de DQO, razón por la cual la IF es más alto que la muestra de 5 mg/L de DQO.



a)



b)



c)

Figura 23. EEM-3D de diclofenaco después del tratamiento de electrooxidación a) 10 mg/L, b) 50 mg/L y c) 150 mg/L.

Como se puede notar en la figura 23, la  $\lambda_{em}$  de los picos A y B se movió a longitudes de onda más larga después del tratamiento (de 362.5 - 364.5 nm a 396.5 - 381.5 nm). Por otro lado, la  $\lambda_{exc}$  se movió a longitudes de onda más corta después del tratamiento. El movimiento de los picos A y B pudo haber sido causado por el rompimiento del diclofenaco durante la electrooxidación.



Tabla 24. Propiedades de fluorescencia de los picos del diclofenaco.

Muestra	Pico A			Pico B		
	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	IF, UAF	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{em}$	IF, UAF
Sin tratamiento (5 mg/L de DQO)	240	362.5	299.64	285	364.5	355.54
10 mg/L Después de tratamiento	235	396.5	84.36	280	375.0	28.89
50 mg/L Después de tratamiento.	215	393.5	859.14	305	379.5	461.72
150 mg/L Después de tratamiento	235	395.5	99.86	280	381.5	50.86

### 3.3.5 Cloruros

De acuerdo con Brillas y Sirés (2015) la oxidación mediada con cloro activo es susceptible de generar y acumular cloroderivados tóxicos, trihalometanos y cloraminas, que aumentan la toxicidad del efluente, razón por la cual se realizó la determinación de cloruros en las muestras y así inferir la posible formación de cloroderivados.

Tabla 25. Determinación de cloruros en el proceso de electrooxidación del diclofenaco.

Muestra (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)
10	0.00
50	0.00
150	0.00

De acuerdo con los resultados obtenidos (tabla 25) se puede decir que los cloruros que fueron adicionados al principio del proceso como NaCl posiblemente se oxidaron, convirtiéndose así en cloro gas, ya que se pudo percibir el olor característico de éste.



# CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

El proceso de electroxidación con una configuración DDB-DDB, resultó ser un proceso eficiente para la mineralización del diclofenaco, uno de los compuestos persistentes más encontrados en las aguas residuales gracias a su alto consumo y a su baja biodegradabilidad en concentraciones pequeñas. La degradación se logró debido a la generación de radicales hidroxilo, los cuales son uno de los oxidantes más fuertes que se pueden formar.

La aplicación de electrodos de DDB en un proceso de electroxidación implica una inversión a largo plazo, ya que al no ser un electrodo de sacrificio y no contar con un tiempo de vida medio aún reportado, su uso es ilimitado.

Dentro de las variables de estudio, el electrolito soporte es aquella que tiene más efecto dentro del proceso de oxidación con un valor de P de 0.067, lo cual nos indica que es un efecto altamente significativo; de igual manera, la estimación obtenida mediante el algoritmo de yates (8.35) demuestra que el proceso de electroxidación se favorece al adicionar NaCl como electrolito soporte.

Las condiciones óptimas para una mejor eficiencia en la mineralización del diclofenaco fueron a una intensidad de corriente de 1 A ( $J = 25.29 \text{ A/m}^2$ ), el valor de pH de la muestra (5-6.4), NaCl como electrolito soporte, en ausencia de luz UV, en un tiempo de 360 minutos, ya que la eficiencia de remoción alcanzada fue de 97.8% en términos de concentración, mientras que el COT, DQO Y DBO<sub>5</sub> mostraron eficiencias de 64.4%, 89.3% y 100% respectivamente.

Así mismo se determinó la cinética de degradación del diclofenaco siendo esta de pseudo primer orden, con un valor de vida media para la mejor condición de 63.89 minutos, siendo una buena opción para ser implementada en plantas tratadoras de agua.

La eficiencia del proceso de electroxidación se vio favorecida al trabajar a concentraciones bajas del diclofenaco, ya que al tener una concentración de 10 mg/L se obtuvo una eficiencia del 100% en un tiempo de 330 minutos.

La eficiencia energética para el proceso aumenta conforme aumenta la concentración, teniendo así que la mejor eficiencia se da entre los 30.180 minutos de la reacción. Por otra parte el menor costo energético (\$12.0) se obtuvo al utilizar una intensidad de corriente de 0.5 A ( $J=12.64 \text{ A/m}^2$ ) sin embargo la eficiencia del proceso fue pequeño (77%) mientras que al utilizar una intensidad de corriente de 1 A se tiene un costo de \$31.8 pero se obtiene una eficiencia de 97.8%. El costo es asequible y es posible subvencionarlo mediante el uso de paneles solares para promover el uso de energías verdes.

# RECOMENDACIONES

## RECOMENDACIONES

Para estudios posteriores es recomendable realizar los experimentos con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  utilizando un buffer, esto con la finalidad de tener un control del pH y evitar la insolubilidad del diclofenaco.

Así mismo se recomienda hacer la determinación de compuestos clorados, esto con el fin de conocer los compuestos derivados de cloro que puedan estar presentes como productos de la degradación. Aunado a esto se propone para estudios posteriores determinar el mecanismo de reacción mediante el uso de técnicas analíticas más especializadas como la cromatografía de líquidos.

Se recomienda el uso de un catalizador o fotocatalizador para estudiar el efecto de la luz UV en el proceso de fotoelectrooxidación.

# REFERENCIAS

## REFERENCIAS

Archer, E. *et al.* (2017) 'The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 174, pp. 437–446. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.101.

Balderas, P. *et al.* (2014) "Electrooxidación" en: Barrera D. Carlos Eduardo (Ed). Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales, Reverte, México D.F, p.p:211-228.

Becerril Bravo, J. E. (2009) 'Contaminantes emergentes en el agua', *Revista Digital Universitaria*, 10(8), pp. 1–7. doi: 10.2225/vol14-issue6-fulltext-8.

Bolong, N. *et al.* (2009) 'A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal', *Desalination*. Elsevier B.V., 238(1–3), pp. 229–246. doi: 10.1016/j.desal.2008.03.020.

Brillas, E. *et al.* (2010) 'Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 79(6), pp. 605–612. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.03.004.

Brillas, E. and Sirés, I. (2015) 'Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry', *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. Elsevier B.V., 70, pp. 112–121. doi: 10.1016/j.trac.2015.01.013.

Calza, P. *et al.* (2006) 'Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub>suspensions', *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(3–4), pp. 197–205. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.04.021.

Casillas, J.E. *et al.* (2017) "Evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados con óxidos metálicos en la degradación de diclofenaco" Número Especial de la Revista Aristas: Investigación Básica y Aplicada, 6(11), pp. 246-252. Comninellis, C. (2010) 'Electrochemistry for the Environment Christos Comninellis / Guohua Chen ( ed .)', Environment.

Carballa, M. *et al.* (2004) 'Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant', *Water Research*, 38(12), pp. 2918–2926. doi: 10.1016/j.watres.2004.03.029.

Comninellis, C. (2010) 'Electrochemistry for the Environment Christos Comninellis / Guohua Chen ( ed .)', *Environment*.

Crites C. *et al.* (2000). Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones, McGraw Hill (Ed.). Colombia, p.p. 220-222.

De León, C.A. *et al.* (2015) "Tratamiento químico electroquímico para degradar compuestos emergentes en lodos residuales industriales y municipales". Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma del Estado de México.

Dorys Fajardo (2005) 'Plan de monitoreo para la planta de tratamiento de aguas residuales en el sur de Ahuachapán', *Proyecto: Manejo Integrado de Cuencas Asociadas al Complejo Hidrográfico*, pp. 1–24.

'Evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados con óxidos metálicos en la degradación de diclofenaco' (2017), (May).

Forero, J.E., Ortiz, O.P., Rios, F. (2005). "Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería". *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, pp. 97-109.

García-Montoya, M. F. *et al.* (2015) 'Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, pp. 238–243. doi: 10.1016/j.jiec.2015.06.030.

Keen, O. S. *et al.* (2013) 'Dimer formation during UV photolysis of diclofenac', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 93(9), pp. 1948–1956. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.079.



Kümmerer, K. (2009) 'Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 75(4), pp. 417–434. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.

Linares Hernández, I. *et al.* (2017) 'Soft drink wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes', *Environmental Technology (United Kingdom)*, 38(4), pp. 433–442. doi: 10.1080/09593330.2016.1196740.

Lu, X. *et al.* (2017) 'Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: Kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments', *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier Inc., 141(March), pp. 139–147. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.03.022.

Magureanu, M., Mandache, N. B. and Parvulescu, V. I. (2015) 'Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment', *Water Research*. Elsevier Ltd, 81, pp. 124–136. doi: 10.1016/j.watres.2015.05.037.

Naddeo, V. *et al.* (2009) 'Ultrasonics Sonochemistry Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application', *Ultrasonics - Sonochemistry*. Elsevier B.V., 16(6), pp. 790–794. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.03.003.

NMX-AA-028-SCFI-2001. Análisis de agua - Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO5) en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-073-SCFI-2001. Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-030/1-SCFI-2012. Análisis de agua - Medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

Patiño, K. V., Arroyave, S. M. and Marín, J. M. (2012) 'Oxidación electroquímica y ozonización aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel', *Informacion Tecnologica*, 23(2), pp. 41–52. doi: 10.4067/S0718-07642012000200006.

Pérez-Estrada, L. A. *et al.* (2005) 'Photo-fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway', *Environmental Science and Technology*, 39(21), pp. 8300–8306. doi: 10.1021/es050794n.

Rivas, J. *et al.* (2010) 'Influence of oxygen and free radicals promoters on the UV-254nm photolysis of diclofenac', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 163(1–2), pp. 35–40. doi: 10.1016/j.cej.2010.07.027.

Rivera-Utrilla, J. *et al.* (2013) 'Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review', *Chemosphere*, 93(7), pp. 1268–1287. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.

Rodríguez, E. M. *et al.* (2013) 'Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 127, pp. 114–124. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.04.024.

Vedenyapina, M. D. *et al.* (2016) 'Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions on activated carbon', *Solid Fuel Chemistry*, 50(1), pp. 46–50. doi: 10.3103/S0361521916010109.

Villegas, S. D. R. S. (2014) 'Determinación De La Cinética De Degradación De Diclofenaco, Ibuprofeno Y Su Mezcla, a Temperatura Ambiente.', p. 128.

Wang, J. and Wang, S. (2016) 'Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 182, pp. 620–640. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.049.

Zhao, X. *et al.* (2009) 'Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism', *Electrochimica Acta*, 54(17), pp. 4172–4179. doi: 10.1016/j.electacta.2009.02.059.

# ANEXOS

## **ANEXO I. Caracterización de la solución de diclofenaco**

### ***Carbono orgánico total (COT)***

Determinación que nos indica la cantidad de compuestos orgánicos fijos o volátiles, naturales o sintéticos presentes en una muestra de agua.

### ***Demanda química de oxígeno (DQO)***

Término que nos indica la cantidad de oxígeno consumido durante la oxidación química total de los constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales.

### ***Demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>)***

Estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea durante 5 días para oxidar la materia orgánica biodegradable presente en una muestra.

### ***Fluorescencia***

Técnica espectrométrica encargada de irradiar la muestra con un haz de luz (generalmente UV) la cual excita a los electrones de la molécula provocando así la emisión de fotones al momento de la relajación de los electrones excitados a su estado basal.

### ***Índice de Biodegradabilidad (IB)***

Estimación que nos indica la relación entre la demanda química y bioquímica de oxígeno en la muestra de agua. Un valor de I.B.  $< 0.2$  nos indica que el agua es muy poco biodegradable, mientras que un I.B  $> 0.6$  es muy biodegradable.

## ANEXO II. Análisis de un diseño experimental $2^3$

Algoritmo de Yates:

El diseño factorial  $2^k$  permite la estimación de los  $k$  efectos principales (efectos de primero orden), las interacciones de dos factores  $k(k - 1)/2$ , las interacciones de tres factores  $k(k - 1)(k - 2)/3!$ , etc. Cada efecto estimado es un estadístico expresado por la diferencia entre dos medias, cada una conteniendo  $2^k$  observaciones. El algoritmo de Yates considera  $k+2$  columnas.

1. La primera columna contiene la matriz del diseño de experimentos, es decir, los  $2^k$  tratamientos escritos en orden estándar de Yates.
2. En la columna 2 se escribe el resultado correspondiente a cada tratamiento listado en la columna. Si el diseño llega a repetirse, se escribe la media de los resultados obtenidos en las repeticiones de cada tratamiento.
3. En la mitad superior de la columna 3 se escriben en orden las sumas de pares consecutivos de la columna 2, es decir, el primero más el segundo, el tercero más el cuarto, y así sucesivamente. Mientras que en la mitad inferior de la columna 3 se introduce, las diferencias entre los mismos pares consecutivos observados antes, es decir, el segundo dato menos el primero, el cuarto menos el tercero, etc.
4. Los resultados obtenidos en la última columna (columna  $k+2$ ). El primer valor es dividido por  $N$  y nos da la media de todos os experimentos realizados.
5. Las estimaciones de los efectos principales y de las interacciones se obtienen dividiendo cada valor obtenido en la última columna por  $N/2$ .

Siguiendo los pasos anteriormente descritos se obtuvo la solución del algoritmo del Yates (tabla 21) para el diseño  $2^3$  planteado.

Tabla 26. Solución del Algoritmo de Yates para el diseño  $2^3$  empleado para el proceso de electrooxidación del Diclofenaco.

Interacción	Corrida	A	B	C	(y) <sup>5</sup>	1	2	3	Divisor	Estimación
Media General	1	-	-	-	13.2	42.1	64.7	162.8	8	20.35
A	2	+	-	-	28.9	22.6	98.1	-2.4	4	-0.6
B	3	-	+	-	3	36.1	32.3	6.4	4	1.6
AB	4	+	+	-	19.6	62	-34.7	25.2	4	6.3
C	5	-	-	+	32.8	15.7	-19.5	33.4	4	8.35
AC	6	+	-	+	3.3	16.6	25.9	-67	4	-16.75
BC	7	-	+	+	33.6	-29.5	0.9	45.4	4	11.35
ABC	8	+	+	+	28.4	-5.2	24.3	23.4	4	5.85

### ANEXO III. Costo Energético

Para calcular el costo energético se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$CE = \frac{IVt}{v} \text{ Costo KWh}$$

En donde  $I$  es la intensidad de corriente utilizada (0.5 A, 1.0 A),  $V$  es voltaje correspondiente a la intensidad de corriente utilizada (5.5 y 7.3 V respectivamente),  $v$  es el volumen de la celda en  $m^3$ , así mismo de acuerdo a la CFE, se consideró un costo de \$0.58 por KWh.

<sup>5</sup> Concentración final de Diclofenaco en  $mg \cdot L^{-1}$

#### ANEXO IV. Eficiencia de Corriente Instantánea (ECI)

De acuerdo a Linares Hernández *et al.*, (2017) el cálculo de la ECI se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$ECI = \frac{(C_i - C_f)}{8I\Delta t} FV$$

En donde  $C_i$  y  $C_{\Delta t}$  son la concentración inicial y final a una  $\Delta t$  de diclofenaco, ambas en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $F$  es la constante de Faraday ( $96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $V$  es el volumen en litros,  $I$  es la intensidad de corriente aplicada (1.0 A),  $\Delta t$  es la diferencia de tiempo en segundos. De acuerdo a lo anterior se obtienen los valores descritos en la tabla 27, los cuales fueron graficados (%ECI vs t) como se muestra en la figura 14.

Tabla 27. Cálculo de la ECI

150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
$C_i - C_f$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\Delta t$ (seg)	ECI	$C_i - C_f$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\Delta t$ (seg)	ECI	$C_i - C_f$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\Delta t$ (seg)	ECI
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	300	0.00	0.00	300	0.00	0.045	300	0.72
0.00	600	0.00	0.00	600	0.02	0.009	600	0.07
0.1	1800	0.34	0.08	1800	0.21	0.00	1800	0.00
0.5	3600	0.69	0.23	3600	0.31	0.00	3600	0.00
1.1	7200	0.70	0.34	7200	0.23	0.00	7200	0.00
1.2	10800	0.55	0.39	10800	0.17	0.023	10800	0.03
1.3	14400	0.45	0.41	14400	0.14	0.053	14400	0.03
1.4	18000	0.38	0.43	18000	0.12	0.098	18000	0.01
1.5	19800	0.36	0.44	19800	0.11	0.112	19800	0.02
1.5	21600	0.33	0.45	21600	0.10	0.112	21600	0.03

## ANEXO V. Modelo cinético para la degradación del diclofenaco

De acuerdo a la literatura, el diclofenaco presenta un modelo cinético de degradación de pseudo primer orden, el cual fue determinado en cada uno de los experimentos de acuerdo a los datos mostrados en la tabla 28.

Tabla 28. Modelo cinético a seguir para la degradación del diclofenaco.

Orden	Ecuación	$t_{1/2}$	Gráfico
Pseudo primer orden	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -Kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) vs t$

Obteniendo así los siguientes valores de  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  (tabla 29), los cuales fueron graficados (figura 19) para obtener la constante cinética y tiempo de vida media correspondiente.

Tabla 29. Valores de  $\ln(C/C_0)$  obtenidos de los experimentos realizados para la degradación del diclofenaco.

Experimento	A	B	C	D	E	F	G	H
ES (g)	1,0 (NaCl)	1,0 (NaCl)	0,5 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,5 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,5 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,5 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,0 (NaCl)	1,0 (NaCl)
I (A)	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5
UV	No	No	No	No	Si	Si	Si	Si
	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.096	0.047	-0.096	0.019	-0.044	0.032	-0.209	0.011
10	0.123	0.079	-0.042	-0.016	-0.089	-0.016	0.155	0.077
30	-0.088	0.081	-0.264	-0.066	-0.525	-0.361	0.206	0.058
60	-0.423	-0.158	-0.619	-0.295	-0.500	-0.474	0.094	-0.064
120	-1.208	-0.405	-1.004	-1.108	-1.193	-1.097	-0.317	-0.423
180	-1.730	-0.686	-1.160	-1.466	-1.537	-1.620	-0.847	-0.750
240	-2.222	-1.072	-1.374	-1.759	-1.714	-2.300	-1.044	-1.088
300	-2.763	-1.240	-1.486	-2.107	-1.830	-2.392	-1.175	-1.299
330	-3.827	-1.405	-1.596	-2.270	-1.843	-2.865	-1.556	-1.470
360	-3.702	-1.501	-1.663	-2.357	-2.059	-3.889	-1.625	-1.474



## ANEXO V. Producto Académico



### CARTA DE ACEPTACIÓN COMUNICACIONES

#### Datos personales

**ID (Número de referencia):** 121  
**Nombre y Apellidos:** Perla Tatiana Almazán Sánchez  
**Centro de trabajo:** Universidad Autónoma Metropolitana  
**Teléfono:** +52 1 7221043715  
**País:** Mexico  
**E-mail:** ptalmazans\_88@yahoo.com

Apreciado/a Perla Tatiana Almazán Sánchez,

Contactamos de nuevo con usted en relación a la comunicación enviada para el **XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**, que tendrá lugar en Cusco, Perú, del 3 al 8 de junio de 2018.

Nos es grato informarle que su resumen ha sido aceptado, como podrá comprobar a continuación:

Título	Fotoelectrooxidación de diclofenaco en solución acuosa aplicando ánodo de DDB
Número de la Comunicación	84
Estado de la Comunicación	Aceptado como poster
Tema	Electroquímica Ambiental e Industrial

Autor que presenta la Comunicación	Sra. Perla Tatiana Almazán-Sánchez Afiliações: Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco. Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, C. P. 04960
Co-Autores	Sra. Evelyn Anaíd Hernández-Rodríguez Afiliações: Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tolloacan, S/N, C.P. 50120
Co-Autores	Sra. Monserrat Castañeda-Juárez Afiliações: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km. 14.5, carretera Toluca-Atlaconulco, C.P. 50200
Co-Autores	Dra. Ivonne Linares-Hernández Afiliações: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km. 14.5, carretera Toluca-Atlaconulco, C.P. 50200
Co-Autores	Dra. Verónica Martínez-Miranda Afiliações: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km. 14.5, carretera Toluca-Atlaconulco, C.P. 50200
Co-Autores	Dra. Reyna María Guadalupe Fonseca Montes De Oca Afiliações: Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Unidad San Cayetano, km. 14.5, carretera Toluca-Atlaconulco, C.P. 50200