



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“REMEDIACIÓN DE AGUA Y SUELO MODELO
CONTAMINADOS CON IBUPROFENO POR VÍA
ELECTROQUÍMICA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO AMBIENTAL

PRESENTA

DANIELA RAMOS BRISEÑO

DIRIGIDA POR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2021.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

"REMEDIACIÓN DE AGUA Y SUELO MODELO
CONTAMINADOS CON IBUPROFENO POR VÍA
ELECTROQUÍMICA"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO AMBIENTAL

PRESENTA

DANIELA RAMOS BRISEÑO

DIRIGIDA POR

DR. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SINODALES

DR. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

DIRECTOR

ING. LIGIA QUINTANA SÁNCHEZ

SINODAL

DR. MIGUEL ÁNGEL RICO RODRÍGUEZ

SINODAL

DRA. MARICELA GONZÁLEZ LEAL

SINODAL

“Dios nos hizo perfectos y no escoge a los capacitados, sino que capacita a los escogidos.

Hacer o no algo, sólo depende de nuestra voluntad y perseverancia”

-Albert Einstein

“Lo que embellece al desierto es que en alguna parte esconde un pozo de agua”

-Antoine de Saint-Exupéry

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Dedicatorias

Dedicado a Dios, creador del Universo, él, a quién le atribuyo haberme presentado con las mejores personas de mi vida en el momento que más las necesite.

A mi mamá Rosa Briseño, con todo mi amor. Gracias por ser la mujer más fuerte y estar siempre conmigo, gracias por tus oraciones, tus desvelos, tu apoyo, los valiosos consejos, por encaminarme y por todos los sacrificios que hayas hecho.

Es completamente para ti mi trabajo mamá.

Gracias por amarme y enseñarme lo que no sabía.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

*A la familia Ramos Briseño,
especialmente:*

*A mi hermana Yazmín siempre
ella por su apoyo incondicional
desde el comienzo de la
carrera, por ayudarme sin
medida a lograr todo lo que
quería.*

*A mis hermanas: Oly por las
mejores comidas y sus consejos,
Almita mi hermanager por su
apoyo, por escucharme y los
mejores outfits, a Violeta soul,
festejos con taquitos, una
divertida compañía.*

*A mis hermanos Israel y José
por sus ocurrencias y por su
ejemplo.*

*A mi papá José Ramos, por las
pláticas a teléfono, las historias
contadas con reflexión y cada
correctivo que afino mi
conducta.*

A Fher Vázquez por la motivación compartida, las innumerables anécdotas desde la infancia y a la fecha; sin imaginarlo continuamos como grandes amigos desde que tengo cinco años de edad.

Morita Balderas mi hermana adoptiva por los conciertos y cada evento juntas que fueron muy especiales.

Saúl Novoa amigo incondicional.

Mi química favorita, gran amiga de la carrera Vania Guerra, tantas y únicas aventuras.

A Fanni Ruíz Olvera por siempre leerme y aconsejarme a la distancia y por ser mi intérprete de sueños. Gracias bebé.

*A mis mejores amigos Alex Ávila y Val Ledesma que
estuvieron presentes en un momento tan
complicado para mí, apoyándome infinitamente.*

*Las mejores risas en el juego uno y el mejor sushi
juntos siempre.*

*También a mi cayo, Cuyin el
testigo de mis desvelos más
recientes.*

*Y por último si me preguntan quién es mi
gran amor, les diré tu nombre.*

*Dedicado a mi único amor:
El amor de mi vida, Juan Carlos Escobedo
González.*

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Agradecimientos

A mi alma máter la Universidad Autónoma de Querétaro

Y sobre todo a cada persona que integra el equipo de trabajo de la Facultad de Química de esta grandiosa Universidad

Para cada uno de mis docentes con especial afecto a:

Ing. Ligia Quintana, mi maestra bonita que me hizo comprender la importancia de la observación a detalle, me ayudó a permanecer firme en la carrera y eso fue lo más valioso.

Dra. Izarely Rosillo por inspirarme, siendo una experta en su materia, mostrando su fortaleza y autenticidad, llegó de modo acertado y perfecto a mi vida universitaria.

M. Gustavo Pedraza su talento para transmitir conocimiento siempre me mantuvo motivada en cada clase, gracias por los mensajes más oportunos y responder siempre a mi llamado.

Dr. Alejandro N. Vilchis pláticas llenas de conocimiento, tan profesional en todos los aspectos mi buen amigo profesor me alentó a ser alguien como él.

Ing. Antonio Ramírez por su inestimable ejemplo y constante atención post-clases, lo admiro mucho.

Dr. Roberto Islas, quien profesa mi materia favorita de la vida y en donde fue tan valorado mi trabajo como estudiante, sobresalientes palabras y los grandes consejos profesionales de un docente íntegro.

Dr. Adrián Sosa, por su apoyo en cada etapa del proyecto, por la capacitación, su tiempo y guía en el proceso de la tesis, y por repetir oportunamente su emblemática frase "La ciencia es paciencia" el recuerdo queda plasmado y el compromiso ha sido cumplido doc.

Dr. Miguel A. Rico por todo el apoyo como coordinador y amigo.

Y sobre todo a M. Rafael Pérez, quien siempre compartió su bella sonrisa conmigo y me escuchó cada vez que me acerque a él, dejándome tan buenos consejos entre ellos: mantenerme mi fe espiritual en equilibrio con la ciencia.

A todos los que han hecho mi vida más bonita; porque NUNCA se van del alma las personas que han tocado nuestra vida

Jeremy
Freyre

Minerva de
los Ángeles

Pedro
Morales

Fernanda Barba

Jocelyn
Surisaddai

Kaaren
Novelo

Jesús
Martínez

Isabel
Romero

Pilar Camacho

Alejandro
Salinas

Fabiola
Alfaro

Bertha
Olivares

Javier
Herreros

Salvador Saldi

Samara
Prosper

Yael y Alán
Ferrusca

Carito
Morales

Keila Núñez

Jason y Bella

Alejandra y
Grecia

Mercedes
Lara

Didier
Maldonado

Luis Donald

Yeraldyn Reséndiz

Ale Arvizu

Kevin Bassan

Ramón
Echevarría

Óscar Arillo

Sergio Isolbi

Chef Montse
Hernández

Gerson

Mariana y
Palemón

Alex Nieves

Carmen Vegas

Isaí Quezada

Airam Zul
Anaya

Sergio
Caravantes

Ri Ballesteros

Benjamín
Rodríguez

Emmanuel
Benítez

Juan Campos		Lizbeth Hernández		Patty Flores
	Dany Zavala		Celina Azuara	
Abby Santiago		Karen Salas		Ro Martínez
	Dany Vilchis		Caro Olaes	
Dieguito Marcos		Luis Octavio M.		Pamela Ornelas
	Sarahí Jiménez		Lalito López	
Gerardo Pozas		Michelle León		Majo Landaverde
	Monse Cárdenas		Silvia B. Ordaz	
Cecilia Guzmán		Luis F. Camacho		Oliver D. Arteaga
	Gera Sandoval		Ricardo Adolfo Rivera	
Gerardo Ortiz		Jessica Arch		Brenda Claire
	Buzzi Díaz		Rocío Olvera	
Dany América		Miguel A. Pérez		Martín López
	Erika Álvarez		Sony Morín y Sofí	
Yair Dinno López		Jess Urbina		Giovanni Guerrero
	Coquito Reséndiz	y	Val Martínez	
Selene Pureco		Jaffet Sánchez		Esli López
	Rebbe Gómez	y	Mathisix	

Clau Pérez

Julio C.
Chávez

Roberto
Murillo

Pablo Adame

Daniel
Apolinar

Guadalupe
Azucena y
familia

Sam Mendoza

Joel Pérez

Paco Méndez

Martha
Hurtado

Elena Cobos

Rossy Palacios y Yael

Lupita Fac Psi

Daniel Bass

Sergio Romero

Maye

Lucía Fernández

Ludovico Einaudi

Jade Carolina

“Millones de Gracias”

(Sé que aun así se queda corto)

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Historia base de la electroquímica para la remediación del agua	1
1.2 Tratamientos electroquímicos	2
1.3 Procesos avanzados de oxidación (PAO)	4
1.4 Fenton	6
1.5 Tratamiento electroquímico cinético Fenton	9
1.6 Contaminantes de preocupación emergente	10
1.7 Distribución en agua y suelo	13
1.8 Antiinflamatorios no esteroideos (AINES)	15
1.9 Ibuprofeno (IBP)	16
2. HIPÓTESIS	19
3. OBJETIVOS	20
3.1 General	20
3.2 Específicos	20
4. METODOLOGÍA	21
4.1 Materiales	21
4.2 Métodos y diseño experimental	21
4.2.1 Limpieza del electrodo para cuantificación de IBP (Ibuprofeno)	21
4.2.2 Preparación de electrodos de Fe y Al para el proceso de remediación	24
4.2.3 Desarrollo del prototipo de celda electroquímica para la remediación	29
4.2.4 Remedición de muestras de agua modelo	31

4.2.5 Remediación de muestras de suelo modelo	32
4.2.6 Cuantificación de Ibuprofeno por vía electroquímica	32
5. RESULTADOS	33
5.1 Remediación de muestras de agua modelo	35
5.2 Remediación de agua con las condiciones más óptimas	45
5.3 Remediación de suelo de las condiciones más óptimas	52
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
7. CONCLUSIONES	68
8. REFERENCIAS	69
9. ANEXO	75

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
Cuadro 1. Clasificación funcional de los fármacos (Modificado de Flórez, 2004).	15
Cuadro 2. Características físico-químicas del IBP	18
Cuadro 3. Parámetros de linealidad obtenidos	34
Cuadro 4. Resultados del tratamiento de agua a concentración 0.2 mM de IBP con el electrodo Al-FeCl ₃ sellado a 500 °C	36
Cuadro 5. Resultados del tratamiento de agua a concentración 0.5 mM de IBP con el electrodo Fe-FeCl ₃ sellado a 500 °C	38
Cuadro 6. Resultados del tratamiento de agua a concentración 0.7 mM de IBP con el electrodo Fe-FeCl ₃ sellado a 600 °C	40
Cuadro 7. Resultados del tratamiento de agua a concentración 1 mM de IBP con el electrodo Al-FeCl ₃ sellado a 600 °C	42
Cuadro 8. Remediación con electrodo de Fe-FeCl ₃ en una solución de 0.5 mM de IBP	46
Cuadro 9. Remediación con electrodo de Fe-FeCl ₃ en una solución de 0.6 mM de IBP	48
Cuadro 10. Remediación con electrodo de Fe-FeCl ₃ en una solución de 0.7 mM de IBP	50
Cuadro 11. Porcentajes de remoción de concentraciones de agua modelo empleadas en el estudio.	52
Cuadro 12. Remediación con electrodo de Fe-FeCl ₃ en una solución de 0.5 mM de IBP	53
Cuadro 13. Remediación con electrodo de Fe-FeCl ₃ en una solución de 0.6 mM de IBP	55

Cuadro 14. Remediación con electrodo de Fe-FeCl₃ en una solución de 0.7 mM de IBP

57

Cuadro 15. Porcentajes de remoción de las concentraciones de suelo modelo empleadas en el estudio.

58

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Proceso Fenton (Modificado de Hung y col., 2018).	8
Figura 2. Limpieza superficial del electrodo de carbón vítreo (ecv).	22
Figura 3. Limpieza del ecv por ultrasonidos.	22
Figura 4. Recubrimiento de nanotubos de carbono multipared sobre ecv.	23
Figura 5. Secado de ecv en horno a 80° C.	23
Figura 6. Placas de aluminio 3 x 5 cm.	24
Figura 7. Placas de acero 1018.	25
Figura 8. Limpieza de placas de Al en solución de ácido sulfúrico al 20% v/v.	25
Figura 9. Limpieza de placas de Fe en solución de ácido sulfúrico al 20% v/v.	26
Figura 10. Inmersión de placas en solución de limpieza y recubrimiento con cloruro de hierro (III).	26
Figura 11. Secado de placas recubiertas en horno a 80° C	27
Figura 12. Placas en mufla para calcinación a temperaturas de 600 y 500 °C.	27
Figura 13. Placas después del secado en horno.	28
Figura 14. Placas después de calcinación	28
Figura 15. Celda rectangular para la remediación de suelo modelo contaminado.	29
Figura 16. Celda cilíndrica para la remediación de agua modelo contaminada.	30
Figura 17. Celda para lectura de alícuota de agua modelo en el potencióstato.	30
Figura 18. Celda para lectura para suelo modelo en el potencióstato.	31
Figura 19. Voltamperogramas cíclicos de la curva de calibración.	33

Figura 20. Curva de calibración de IBP con electrolito soporte de buffer de fosfatos a pH=7.5	34
Figura 21. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP 0.2 mM	36
Figura 22. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.2 mM de concentración durante 75 minutos.	37
Figura 23. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP 0.5 mM	38
Figura 24. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.5 mM de concentración durante 75 minutos.	39
Figura 25. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento de remoción de IBP 0.7 mM	40
Figura 26. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.7 mM medición en intervalos de 15 minutos	41
Figura 27. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento de remoción de IBP 1.0 mM	42
Figura 28. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 1 mM de concentración durante 75 minutos.	43
Figura 29. Voltamperogramas cíclicos obtenidos con una ventana que ilustra la remoción de IBP 1.0 mM	44
Figura 30. Comparación del porcentaje de remoción del IBP durante 75 minutos entre los electrodos de sustrato de Fe y Al.	45
Figura 31. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP 0.5 mM	47
Figura 32. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.5 mM de concentración durante 75 minutos.	47
Figura 33. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP.	49
Figura 34. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en IBP 0.6 mM	49

Figura 35. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP 0.7 mM	51
Figura 36. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.7 mM de concentración durante 75 minutos.	51
Figura 37. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP.	53
Figura 38. Representación de la remoción del contaminante en 0.5 mM de IBP	54
Figura 39. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP.	55
Figura 40. Representación de la remoción del contaminante de IBP 0.6 mM	56
Figura 41.- Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP.	57
Figura 42. Representación de la remoción del contaminante de IBP 0.7 mM	58
Figura 43. Electrodo de remediación sustrato hierro después de utilizarlos en remediación de agua modelo.	59
Figura 44. Electrodo de sustrato de acero inoxidable y hierro después de utilizarlos en la remediación de suelo.	59
Figura 45. Comparación del uso de diferentes sales de hierro en la reacción Fenton (Modificado Ocampo y col., 2018)	61
Figura 46. Electrodo antes de su uso en la remediación de suelo.	62
Figura 47. Electrodo después de la remediación de suelo.	63
Figura 48. Electrodo antes del uso en la remediación de agua.	63
Figura 49. Electrodo después del uso de la remediación en agua.	64
Figura 50. Mineralización del Ibuprofeno (Modificado Méndez-Arriaga 2010).	65

RESUMEN

El impacto de las actividades humanas ha provocado un deterioro parcial o total de los recursos naturales de agua y suelo, bloqueando el uso adecuado de ellos u obstaculizando la existencia de cualquier ecosistema dentro de estos medios. El agua y el suelo son recursos que deben ser preservados y remediados si el impacto humano ha causado su deterioro. Actualmente la utilización de procesos electroquímicos para tratamientos tanto en agua como suelo ha adquirido más importancia debido a su versatilidad y su automatización. La reacción química más utilizada dentro de los estudios es la reacción de Fenton, que tiene un interés particular gracias a que el proceso electroquímico-cinético aplica para estudios con adaptaciones innovadoras del mismo. Un tratamiento respetuoso al ambiente durante la remediación de agua o suelo expuestos a contaminantes de preocupación emergente tales como productos de cuidado personal, plaguicidas, aditivos industriales, subproductos de desinfección y fármacos tendrá más protagonismo que cualquier que no ofrezca esa ventaja al ambiente. El Ibuprofeno $C_{13}H_{18}O_2$ es un fármaco del grupo de analgésicos no esteroideos (AINES) se emplea para un alivio sintomático de la fiebre, cefalea, y dolor muscular; es de venta libre otorgando el fácil acceso al consumidor. En la presente tesis se ha adaptado una metodología analítica usando electrodos sustrato hierro y aluminio, recubiertos con cloruro de hierro y usados como electrodos de remediación, se encontró mayor funcionalidad en el electrodo de hierro para remediar concentraciones de 0.2 a 1.0 mM de Ibuprofeno, usando la técnica de voltamperometría cíclica.

1. ANTECEDENTES

1.1 Historia base de la electroquímica para remediación de agua

Dentro de los procesos de remediación de agua se pueden identificar procesos bióticos; donde los contaminantes son biotransformados en productos no nocivos por cometabolismo, cosustratos orgánicos y/o donadores de electrones. En este proceso se lleva a cabo una degradación anaerobia y se apoya del uso de microorganismos donde se eliminan rápidamente compuestos orgánicos. Los procesos microbianos se identifican por emplear bacterias u otro tipo de microorganismo. Se pueden identificar también los procesos abióticos los cuales emplean oxidantes fuertes para reaccionar inmediatamente en el sistema. Por otro lado, se encuentran los sistemas físico-químicos que previamente requieren conocer en qué parte del ambiente están distribuidos los contaminantes, para estos se emplea el conocimiento sobre el coeficiente de partición de octanol-agua; el coeficiente de partición Octanol-agua, K_{ow} , se establece como medida de cualquier sustancia química que tenga la capacidad de distribuirse en dos solvente inmiscibles como lo son el agua y el octanol (un solvente polar y un solvente no polar). El K_{ow} proporciona un valor de la polaridad, que es frecuentemente utilizado en modelos para determinar como un plaguicida puede distribuirse en tejido de grasa animal que establece una relación lipofílica-hidrofílica para conocer con exactitud dónde se encuentra el contaminante disuelto y así establecer el sistema físico-químico soporte de la remediación. Estos procesos presentan desventajas desde el periodo de tiempo en que actúan para la eliminación del contaminante, hasta las distintas etapas por las que pasa el agua o suelo para ser remediado.

(Estevez y col., 2014; Ferrari y col., 2018).

Por otro lado, existen las técnicas electrocinéticas movilizan los contaminantes, su base de acción es la electroquímica que emplean otros métodos con el fin de disminuir el tiempo de reacción para degradar el contaminante; llegan a tener una eficacia del 99 % en la mayoría de los casos. El uso de energía eléctrica para tratar

aguas residuales es muy conocido, siendo utilizada por primera vez en Inglaterra en 1889. La utilización de procesos electrolíticos en la recuperación de metales fue patentada por Elmore en 1904 y el proceso de electrocoagulación (EC) con hierro y aluminio fue patentado en Estados Unidos en 1909 (Nidheesh y col., 2012).

1.2 Tratamientos electroquímicos

Existen aplicaciones medioambientales en la ingeniería electroquímica que contribuyen a una mayor sensibilización social hacia la restauración del medio sea cual sea la esfera ambiental en que se desarrolle el problema. En general los procesos electroquímicos de remediación ambiental presentan grandes ventajas sobre las tecnologías no electroquímicas debido a que no se emplean reactivos químicos, dado que el electrón es el único "reactivo" intercambiado. Otra ventaja es que los procesos se desarrollan a presión atmosférica, así como a una temperatura cercana a la ambiental (Ouarda y col., 2019).

En este contexto, los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO) como los procesos electroquímicos de ozonización y el reactivo de Fenton se han aplicado con éxito para favorecer la degradación de varios contaminantes farmacéuticos como: paracetamol, metoprolol, sulfacloropiridasina, omeprazol, amoxicilina, cloranfenicol, ranitidina y para reducir los contaminantes ambientales prioritarios incluidos los contaminantes orgánicos persistentes (COP). El poder oxidante está determinado por el exceso de potencial del ánodo hacia la reacción de evolución de oxígeno y la entalpía de adsorción del radical hidroxilo electrogenerado (Liu y col., 2018).

Los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO) son capaces de eliminar residuos farmacéuticos hasta la etapa de mineralización dependiendo de las condiciones aplicadas en funcionamiento del proceso. En general, los experimentos se realizan con una solución acuosa con concentraciones farmacéuticas superiores a las concentraciones medidas en efluentes reales. Hasta donde se conoce, no se

ha estudiado el tratamiento electro-oxidativo en fuentes de aguas residuales hospitalarias en condiciones reales de concentración de productos farmacéuticos (Ouarda y col., 2019).

Un proceso electro-cinético resulta ser innovador debido a, por ejemplo, el empleo de electrodos (inertes u oxidantes) que se incrustan de forma *in situ* o *ex situ* en el medio contaminado (agua/suelo) hablando de una de sus aplicaciones, con un gradiente de voltaje de baja corriente continua (CC) aplicado entre ellos (Hung y col., 2018).

Un gradiente de potencial inicia el movimiento de contaminantes y las reacciones electroquímicas. La electro-migración ocurre cuando los contaminantes con carga se mueven, la electro-ósmosis se presenta por el movimiento del fluido procesado al aplicar energía eléctrica y la electroforesis que es un movimiento mecánico de las partículas coloidales o microorganismos presentes en el medio de tratamiento a la aplicación de un campo eléctrico (Hung y col., 2018).

Actualmente se emplea una combinación de un proceso electro-cinético con otros procesos, en algunos casos con utilización de nanopartículas. Lo anterior para eliminar compuestos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos o metales pesados (Reddy y col., 2010).

Otra tecnología aplicada es el proceso electro-Fenton, en la cual se combina el proceso Fenton y un proceso electro-cinético, lo que ha mejorado la degradación de los contaminantes. Se ha reportado que mediante esta técnica se ha degradado 2,4 diclorofenol y pentaclorofenol (Hung y col., 2018).

Los procesos avanzados de oxidación (PAO), como la oxidación fotoquímica, la oxidación catalítica húmeda, la oxidación sonoquímica, la oxidación por O_3 , la oxidación electroquímica y la oxidación de Fenton, se han aplicado y desarrollado ampliamente para la mineralización directa de contaminantes orgánicos o la mejora de la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos a través de oxidación. En una amplia comparación de los procesos avanzados de oxidación, el proceso de Fenton es el más popular debido a sus interesantes ventajas, como su amplio rango

de aplicación, su fuerte capacidad anti-interferente, su operación simple y su rápida degradación y mineralización (Feng y col., 2013).

El desarrollo de procesos y tecnologías para la remediación simultánea de suelos y aguas contaminados por metales pesados y orgánicos se ha convertido en un área importante de investigación actual en el campo de la investigación de remediación de suelos y lechos marinos. La mayoría de los estudios recientes sobre remediación de contaminantes en suelo han sido llevados a cabo de manera artificial, han tenido como objeto de estudio la eliminación de especies orgánicas o metales pesados. Es complicado evaluar la aplicación de algunos procesos en campo real, porque es difícil la remediación electro-cinética para la eliminación de contaminantes hidrófobos y fuertemente absorbidos (Zhang y col., 2019).

1.3 Procesos avanzados de oxidación (PAO)

Los PAO se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, involucran la generación y uso de especies activas en el proceso, que sean fuertemente oxidantes principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Este radical posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica principalmente en condiciones de temperatura y presión ambiente. Propiamente debido a la altísima reactividad de esta especie es posible eliminar tanto compuestos inorgánicos como orgánicos disminuyendo así la demanda bioquímica de oxígeno y la cantidad de carbono orgánico total disuelto en aguas residuales. Estos procesos pueden acelerar la generación de radicales combinados con otros agentes oxidantes como el ozono, peróxido de hidrógeno, radiación UV, sales de hierro [Fe (II), Fe (III)] y otro tipo de catalizadores como dióxido de titanio (Feng y col., 2013).

Los PAO son aplicados principalmente como un tratamiento terciario, consisten en eliminar compuestos difícilmente biodegradables e incluso disminuir la contaminación microbiológica. Tienen la capacidad de oxidar una gran variedad de

contaminantes logrando la mineralización del compuesto en tiempos prolongados o pueden quedarse en estados de oxidación intermedios que permiten un acoplamiento de otros métodos de depuración como pueden ser procesos biológicos (Méndez y col., 2010).

Los PAO se pueden clasificar según la participación de la luz en el proceso, como fotoquímicos y no fotoquímicos. Los procesos no fotoquímicos originan especies muy reactivas a través de la transformación de especies químicas o mediante el uso de distintas formas de energía exceptuando la radiación luminosa. Un ejemplo puede ser la ozonización, el ozono se puede utilizar para la mineralización del contaminante, actúa disminuyendo el contenido de carbono orgánico total, en el tratamiento de aguas se puede aplicar a diferentes etapas del tratamiento. Por otro lado, en los fotoquímicos el empleo de la luz va desde la luz solar hasta la irradiación de luz pulsada, la cual actúa como una fuerza impulsora detrás de la activación de un catalizador, el efecto es visible a una longitud de onda adecuada para trabajar sobre el contaminante. La luz ultravioleta es un ejemplo para este caso, la irradiación va por debajo de los 190 nm y se utilizan lámparas de xenón (Fernández-Alba y Hernando, 2002).

Aunado a lo anterior otros PAO más sencillos son electro-oxidación u oxidación anódica (OA) que se basan en la eliminación de los compuestos bajo la acción de un ánodo en la celda electrolítica. En este proceso se puede trabajar a presión atmosférica, la velocidad de la reacción está controlada por la densidad de corriente aplicada y trabaja a temperaturas menores a 100° C. Aquí las variables a considerar para que el proceso sea eficiente son: el electrolito soporte, el pH del medio, la temperatura, la concentración del compuesto orgánico y el tipo de material anódico donde se llevarán a cabo las reacciones de oxidación (Feier y col., 2018).

Mediante la selección adecuada de los electrodos y/o del electrolito se generan oxirradicales con un poder oxidante superior al de cualquier sustancia química oxidante convenida, lo que permite la oxidación de la materia orgánica dando como productos

CO₂ y H₂O. A través de la oxidación química se cumple el propósito de mineralizar los contaminantes en dióxido de carbono, agua e inorgánicos. Los métodos basados en la destrucción química cuando se desarrollan adecuadamente proporcionan una eliminación completa de los contaminantes mientras que existen aquellos que solo realizan separación de fases dejando un constante problema del residuo final. Constituyendo de esta manera a los procesos avanzados de oxidación como los más factibles en la actualidad, tratando productos orgánicos específicos no biodegradables y tóxicos para el medio. Los PAO requieren grandes cantidades de energía y electrodos metálicos de alto costo. Por lo tanto, una selección del material semiconductor adecuado es esencial para el proceso (Fernández-Alba y Hernando, 2002; Han y col., 2020).

1.4 Fenton

La reacción de Fenton es uno de los PAO más utilizados y se ha estudiado ampliamente para su aplicación en el tratamiento de efluentes como un paso complementario. Es una reacción descrita en 1894 por el británico Henry Fenton. En dicha reacción los iones Fe²⁺ actúan como catalizadores, y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como agente oxidante de la reacción, se produce el radical hidroxilo (OH•). Estos radicales son altamente oxidantes que ayudan a mejorar el proceso de oxidación en medio ácido (pH entre 2.5 y 3.0). Desde su descubrimiento, el reactivo Fenton es capaz de oxidar compuestos alifáticos y aromáticos halogenados, nitroaromáticos, colorantes azo, fenoles halogenados, formaldehído, herbicidas y hexadecano, entre otros (Méndez y col. 2010).

El radical hidroxilo también puede degradar compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes empleando una serie de reacciones en solución, resumidas por las siguientes reacciones (Nercolini, 2019).



Con el reactivo de Fenton se produce una descomposición pseudo-catalítica del peróxido de hidrógeno, con generación de radicales hidroxilo que pueden degradar al agente contaminante. Al abundar el hierro en el terreno, la reacción de Fenton es casi siempre espontánea al introducir H_2O_2 (Hung y col., 2018).

El proceso de la reacción de Fenton se puede resumir en los siguientes pasos:

- 1) Se evita la extracción del líquido a la superficie;
- 2) Se produce agua y oxígeno no tóxicos y los compuestos orgánicos se mineralizan en agua, dióxido de carbono y sales;
- 3) Se usa peróxido de hidrógeno e hierro que son baratos y no peligrosos.

En su aplicación en campo no se consigue fácilmente por ser difícil tener un pH ácido. Además, no es fácil hacer llegar el peróxido a la zona contaminada ya que se descompone a muy pocos metros de su inyección, y las burbujas producidas permanecen en algunas zonas retardando más la llegada de los reactivos (Hung y col., 2018).

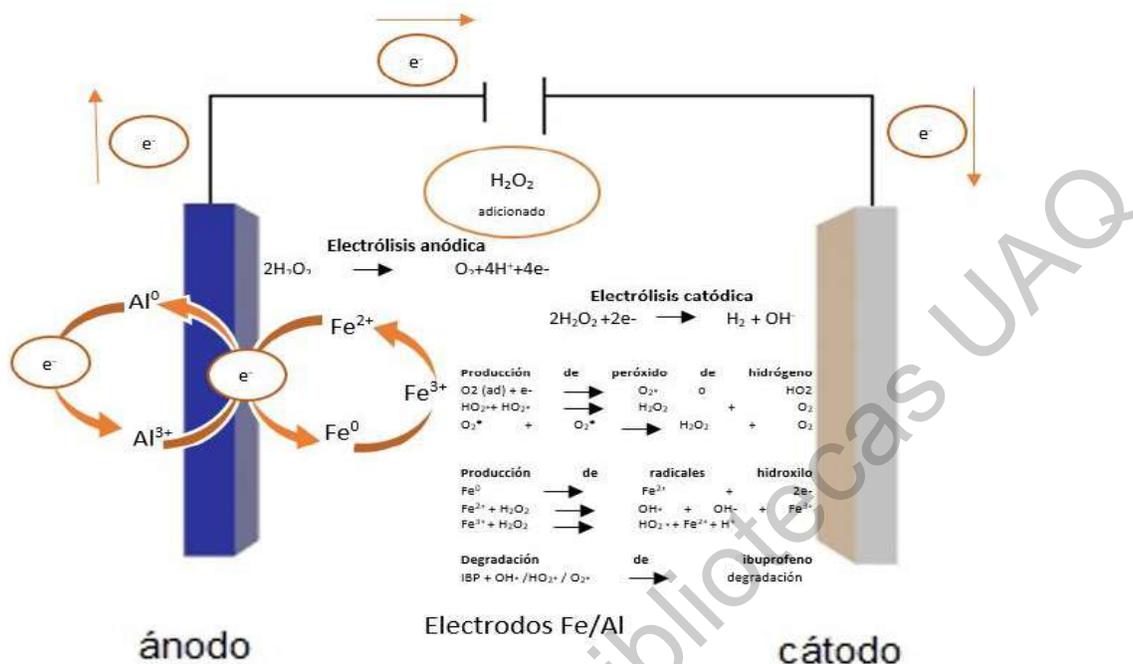


Figura 1. Proceso Fenton (Modificado de Hung y col., 2018).

El proceso de Fenton ha encontrado aplicaciones en el ámbito relacionado a aguas residuales, por ejemplo, en la industria alimenticia; a escala piloto se utilizó la reacción Fenton para tratar aguas contaminadas con Tartrazina que es un colorante artificial usado en la industria alimenticia, método destacado por una eficiencia de remoción del 99 % (Terán y col., 2015).

El mecanismo de oxidación para el proceso de Fenton se ha estudiado durante casi 90 años. Las investigaciones muestran que el proceso de Fenton incluye más de 20 reacciones químicas. La eficiencia de degradación de los contaminantes orgánicos en el proceso de Fenton depende de parámetros operativos como el pH de las aguas residuales, la concentración de reactivo de Fenton y la concentración inicial de contaminantes orgánicos, de los cuales el pH de las aguas residuales es un parámetro muy importante (Zhang y col., 2019).

El proceso convencional de Fenton se optimiza mediante un sistema heterogéneo, una teoría electroquímica y un principio fotocatalítico para formar tres tipos de procesos únicos de optimización de Fenton: proceso de Fenton heterogéneo, proceso de foto-Fenton y proceso de electro-Fenton (Alférez, 2018).

Con el fin de disminuir las desventajas del proceso convencional Fenton, se puede sustituir el catalizador de Fe^{2+} por un catalizador sólido que evitará la lixiviación de iones Fe^{2+} , un catalizador soportado fue cargado con microesferas porosas magnéticas de área superficial de alta especificidad (Zhou y col., 2014).

El eficiente catalizador heterogéneo de Fenton preparado se usó en el proceso heterogéneo de Fenton para eliminar el azul de metileno (MB) del agua residual. Los resultados indicaron que la tasa de degradación de MB excedió el 90 % en 40 minutos a un pH de 6.18, lo que indicó que el catalizador exhibió una alta actividad catalítica para la degradación orgánica a pH neutro (Ma y col., 2018).

De modo que la comparación entre el proceso convencional de Fenton y el proceso heterogéneo de Fenton tiene muchas ventajas, iniciando con la baja lixiviación de iones de hierro, el ciclo eficiente de Fe^{3+} y Fe^{2+} , la baja producción de lodo de hierro, el amplio rango de pH de trabajo y la reutilización y la estabilidad a largo plazo de catalizadores. Sin embargo, la mayoría de los estudios sobre el proceso heterogéneo de Fenton se realizan a escala de laboratorio, y su empleo en la industria está limitado por muchas desventajas, como condiciones sintéticas relativamente complicadas, rutas de síntesis difícil de lograr y altos costos de síntesis de catalizadores heterogéneos de Fenton y diseño de reactores heterogéneos (Ma y col., 2018).

1.5 Tratamiento electroquímico cinético Fenton

Dentro de los PAO se emplea como un método innovador, simple y seguro: un proceso electroquímico cinético. Se puede remediar una amplia gama de compuestos contaminantes como compuestos orgánicos, metales y contaminantes de preocupación emergente (CPE). El proceso es más efectivo que otros procesos como la electrocoagulación, peroxi-coagulación, electro-Fenton con respecto a la eliminación de color y disminución de DQO por ejemplo (Ghanbari y Moradi, 2015). Se ha aplicado a aguas subterráneas y suele ser un método flexible, consiste en el uso de electrodos que poseen una alta reactividad y que producen más electrones

libres con lo cual se generan más radicales libres dando como resultado, la degradación por oxidación química (Chung-Hsuang y col. 2018).

La oxidación electroquímica es de los PAO más aplicados para descomponer contaminantes del agua, estudios previos sobre la degradación de CPE utilizaron el proceso electroquímico cinético sugiriendo que estos compuestos se descompondrían más rápidamente e incluso se mineralizarían durante el tratamiento de oxidación. Sin embargo, aún existen inconvenientes en el proceso tales como alto consumo de energía, electrodos inestables y el costo real sobre todo si es para el tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, los electrodos participantes deben elegirse cuidadosamente, mediante la consideración precisa de que deben tener la capacidad de atraer los electrones de los CPE en su superficie para iniciar la degradación y generar el radical OH⁻ para reaccionar con las especies intermediarias. Electrodo modificados han sido elaborados para comprobar su eficiencia en la eliminación de contaminantes, estos electrodos manifiestan una gran conductividad, siendo una ventaja electroquímica (Wang y col., 2019). Los PAO son necesarios en el tratamiento de los compuestos orgánicos incrustados; son de los procesos más interesantes y efectivos para el tratamiento de aguas contaminadas como se mencionaba para contaminantes orgánicos resistentes, incluyendo a los productos farmacéuticos (Klidi y col., 2019).

1.6 Contaminantes de preocupación emergente

Los contaminantes de preocupación emergente (CPE) o de cuidado personal (CCP) hacen referencia a cualquier producto empleado por las personas para el cuidado de la salud, mejora de la misma, por motivos cosméticos y también a aquellos productos empleados para mejorar la calidad de áreas del cuerpo humano así como para aumentar el crecimiento de los animales o mejorar la salud de éstos.

Diversos estudios han demostrado la presencia de contaminantes emergentes en cuerpos de agua; aguas residuales, ríos, aguas subterráneas, así como en suelos

regados con agua tratada. La presencia de productos farmacéuticos y de cuidado personal (CCP) en el medio acuático ha aumentado la preocupación en los últimos años (Xiang y col., 2016).

Debido a su bioactividad y actividad farmacológica los productos farmacéuticos y de cuidado personal (CCP) pueden representar una amenaza para la salud humana y el ecosistema una vez que son liberados de manera inadecuada. Los contaminantes emergentes, tienen un elevado potencial de ingresar al medio ambiente y de provocar efectos adversos sobre el sistema al que impactan o la salud de los organismos (Sauvé y Desrosiers, 2014).

Los fármacos presentes en el agua necesitan ser investigados para evaluar su amenaza potencial en el equilibrio de los ecosistemas. Éstos están diseñados para producir efectos biológicos a bajas concentraciones e interactuar con sistemas biológicos específicos (Tamtam y col., 2008). Se han usado ampliamente con fines médicos en todo el mundo debido a las propiedades medicinales y los requerimientos del tratante que los utiliza, por lo que los productores farmacéuticos no detienen la producción (Tamtam y col., 2008; Jiang y col., 2018).

El mecanismo de absorción de los contaminantes de preocupación emergente puede variar ampliamente entre los diferentes tipos de suelo, así como también por su dinámica en los compartimentos por la forma en que se encuentran; sea ionizada o no afecta de distinta manera su interacción con los componentes del suelo. Por su lado en el agua, la variabilidad de concentraciones depende del recorrido que haga el compuesto en distintos cuerpos de agua conectados entre sí (Ter Laak y col., 2006).

La abundancia de los compuestos emergentes con un potencial de toxicidad denota la necesidad por conocer y comprender la aparición, el destino y el impacto ecológico. Al ser las fuentes de procedencia variables, lo serán también sus propiedades físicas y químicas, porque diversificaran las condiciones en que se encuentran los

contaminantes emergentes a través de su procedencia; esto incluye su polaridad, volatilidad, capacidad de absorción, persistencia e interacción en el medio (Petrie y col., 2015).

Se ha estudiado la eficiencia de eliminación de 24 compuestos farmacéuticos, algunos de los compuestos fueron dos antisépticos fenólicos (timol, triclosán), cinco analgésicos ácidos o antiinflamatorios (ibuprofeno, naproxeno, cetoprofeno, fenoprofeno, ácido mefenámico), entre otros comparándose los métodos de filtración en arena y ozonización en una planta municipal de aguas residuales, encontrando ineficiencia en el primer método y una eliminación del 80 % de compuestos fenólicos, crotamitón y antibióticos para la ozonización. Su eliminación se ha discutido en términos de estructura química y se validó el mecanismo de ozonización para plantas de tratamiento de agua residual (Nakada y col., 2007).

La eficiencia de remediación de IBP con procesos electro-cinéticos junto con el electrodo de oxidación de Fe/Al fue del 70.1–94.6 %, que dependía en gran medida de la adición de H₂O₂, el área del electrodo y el tiempo de tratamiento. Tanto la adición de H₂O₂ como la prolongación del tiempo de tratamiento mejoraron significativamente la degradación de IBP (Hung y col., 2018).

Dentro de los métodos más conocidos para la eliminación de CCP se encuentran la biodegradación, separación de lodos o partículas por interacciones hidrofóbicas o hidrostáticas, filtración, otras técnicas como; oxidación, hidrólisis y des-metilación. Solo en compuestos altamente volátiles se considera la eliminación mediante evaporaciones como en el caso de las fragancias. Estos métodos requieren un seguimiento específico para cada una de sus etapas, desde preparar la muestra y mantener una metodología con una inversión de tiempo, una inversión en recursos y adaptación del medio para llevar a cabo la metodología (Miège y col., 2009).

Estas sustancias (CPE y CCP) han sido caracterizadas actualmente como potencialmente peligrosas debido a su persistencia en el medio, son ubicuas y son

compuestos biológicamente activos. Mediante diversos estudios se ha actualizado la información sobre los efectos que provocan en los ecosistemas los contaminantes de preocupación emergente, el porcentaje de absorción en el cuerpo humano o en los seres vivos que lo usan con un fin medicinal o de cuidado, tiene una última etapa en la que el compuesto es desechado por los organismos lo que provoca que la diferencia de todo aquello que no fue absorbido por el organismo, se queda en el medio (Fent y col., 2006).

1.7 Distribución en agua y suelo

Evaluar la distribución territorial de la contaminación por contaminantes emergentes es notoriamente difícil. La recopilación de información e interpretación de datos de la literatura de una variedad de estudios tiene limitaciones porque solo han sido capaces de evaluar provisionalmente la distribución y en ocasiones los monitoreos no tienen una secuencia programada (Vazquez-Roig y col., 2012; Baker y Kasprzyk-Hordern, 2013).

Algunos antibióticos se metabolizan en el cuerpo humano, mientras que entre el 10 y el 90 % de ellos permanecen sin cambios y se excretan en la orina y las heces (Zyoud y col., 2016). De manera que es sumamente posible encontrar en cuerpos de agua con cantidades de distintos antibióticos que no reciben ningún tratamiento específico para su transformación o eliminación, sin embargo la capacidad de los procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de antibióticos varía según las diferentes condiciones operativas y las especificaciones de aguas residuales, como lo son la carga orgánica total, la demanda bioquímica de oxígeno, el tiempo de retención hidráulica, la persistencia del compuesto y los metabolitos secundarios que produzcan al reaccionar en el proceso (Plósz y col., 2010).

Un estudio publicado en 2015 relacionado con el impacto de la contaminación de agua subterránea por virus y bacterias, revela el potencial que tienen los cementerios por el prolongado impacto de infecciones peligrosas a causa de las infiltraciones entre cada lluvia (Zychowski y Brydal, 2015).

Reconociendo que la muerte en algunos casos ocurre después de un periodo de enfermedad en el que ha sido suministrado por cierto periodo una serie de medicamentos, se manifiesta el interés en conocer el suelo de los cementerios lugar donde se contribuye a la presencia de fármacos y otras sustancias en el suelo.

En el estudio de Méndez y col, 2010 se expresa que 33 productos farmacéuticos fueron analizados, encontrados en tres grupos terapéuticos, antiinflamatorios no esteroideos (AINES), analgésicos-antibióticos y medicamentos psiquiátricos; y algunos de sus metabolitos principales.

El ibuprofeno (IBP) y sus metabolitos principales, el hidroxibuprofeno (OH-IBP) y el carboxibuprofeno (CA-IBP) se monitorearon en un estudio, en un periodo de 16 meses en tratamiento de las aguas residuales municipales en la República Checa. Los tres compuestos se identificaron en altas concentraciones en las aguas residuales crudas. Las concentraciones de entrada promedio de IBP, OH-IBP y CA-IBP ascendieron a 14,6, 18,3 y 36,4 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectivamente (Březinova y col., 2018). Otros estudios encontraron una concentración 0.30 mg/kg peso seco de Ibuprofeno en una muestra de lodo en una planta de tratamiento a residuales en España (Radjenovic y col., 2009). De igual manera en España fueron arrojados otros valores de concentración de Ibuprofeno en agua (Morais y col., 2013; Albero y col., 2014) encontraron valores de 0.15, 0.17 y 0.02 mg/kg peso seco de una muestra de plantas de tratamiento de aguas residuales de Ibuprofeno. Además, varios informes recientes han confirmado la presencia del ibuprofeno (IBP) AINE, en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Concentraciones de IBP en el ambiente son reportadas entre 10 ng L^{-1} a 169 ng L^{-1} (Almeida y col., 2017). Se busca un sistema electro-cinético junto con el uso de electrodos de oxidación Fe/Al en el que el rendimiento de eliminación del IBP sea 100 % esto significaría una mineralización del fármaco en el sistema de tratamiento de aguas residuales considerando que para que un contaminante llegue a la mineralización significa la degradación completa a sus constituyentes minerales, en donde el carbono orgánico es oxidado a CO_2 (Almeida y col., 2017).

1.8 Antiinflamatorios no esteroideos (AINES)

Los antiinflamatorios no esteroideos son uno de los medicamentos más prescritos, tienen una diversidad de aplicaciones terapéuticas. Se trata de uno de los grupos de fármacos más consumidos como automedicación en México. En el cuadro 1 se presentan algunos fármacos que aplican a este tipo de consumo. Son fármacos antiinflamatorios, analgésicos y antipiréticos que constituyen un grupo heterogéneo de compuestos, en frecuencia suelen ser más ácidos orgánicos, muchas veces no están relacionados químicamente; sin embargo, sí comparten ciertas acciones terapéuticas y efectos colaterales (Flórez, 2004).

Cuadro 1. Clasificación funcional de los fármacos (Modificado de Flórez, 2004).

I. De carácter ácido
a) Baja potencia y rápida eliminación Salicilatos (<i>ácido acetilsalicílico</i>) Ácidos arilpropiónico (<i>ibuprofeno</i>)
b) Alta potencia y rápida eliminación Ácidos arilacético (<i>diclofenaco</i>) Oxicam (<i>lornoxicam</i>)
c) Potencia y eliminación intermedia Salicilatos (<i>diflusalina</i>)
d) Alta potencia y eliminación lenta Oxicams (<i>Meloxicam</i>)
II. De carácter no ácido
a) Derivados anilínicos (<i>Paracetamol</i>)
b) Derivados coxib (<i>Metamizol</i>)

c) Derivados pirazolónicos y pirazolidindiónicos

(Celecoxib)

Son fármacos que por años se han colocado en alta demanda de consumo, teniendo ventajas y riesgos para el cuerpo humano, pero también para el ambiente siendo un peligro para cuando es el consumidor, quien lo auto-prescribe, su uso deriva de la eficacia analgésica que presentan los AINES en aliviar distintos casos; como lo son cefaleas, artralgias, tendinitis, dolores dentales, etcétera (Březinova, 2018).

1.9 Ibuprofeno

El ibuprofeno (IBP) es uno de los medicamentos sin receta más utilizados y de venta libre en todo el mundo. Perteneció al grupo fármaco-terapéutico de medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (AINES), con propiedades analgésicas y antipiréticas semejantes a las del ácido acetilsalicílico (Valcárcel y col., 2011), y en la actualidad es un compuesto con alto interés de remover de cuerpos de agua y de los más investigados por su persistencia (Miège y col., 2009).

Este antiinflamatorio no esteroideo tiene un $\log K_{ow}$ de 3.97, es un valor mayor a cero lo que indica que los compartimentos en los que estará presente serán lipofílicos, como lo es el suelo, por sus componentes en su mayoría materia orgánica, es un compuesto que fácilmente entra al organismo para cumplir sus funciones medicinales, y por tener la propiedad lipofílica puede atravesar la membrana lipídica de la célula, este compuesto presenta una solubilidad de 21 mgL^{-1} significando que este compuesto también estará presente en cuerpos de agua (Barden, 2015).

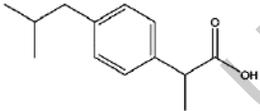
Se ha estudiado la degradación y ecotoxicidad del IBP, la degradación reportada en un estudio fue mediante las bacterias *Commamonas aquatica* y *Bacillus sp.* En una planta de tratamiento, la biodegradación fue de una concentración de 250 mgL^{-1} en cuatro días (Langenhoff y col., 2013).

Debido al alto consumo y las diversas formas de descarga, el ibuprofeno puede contaminar el medio ambiente acuático, incluidas las aguas superficiales y potables, se ha encontrado una concentración de 1154 ng L⁻¹ de ibuprofeno en agua de riego en el sur de California (Fan y col., 2014). En una planta de tratamiento de aguas residuales en Taiwán se encontraron 724- 2200 ng L⁻¹; se aplicó un tren de tratamiento de filtración por arena, ozonización y nanofiltración con lo cual se obtuvo un rango de remoción de IBP 31.1-98 %, 36.1-75.7 % y 75 % respectivamente (Nakada y col., 2007).

Debido a que en distintos territorios a nivel internacional se ha encontrado la presencia de IBP en la suelo a diferente profundidad y en cuerpo acuáticos es de interés estudiar este contaminante de preocupación emergente, dará oportunidad de emplear una tecnología de remoción para el CPE y otros, ya documentada cierta información sirve de guía.

Con el fin de fortalecer los estudios en donde se aplican técnicas electroquímicas para lograr la degradación de CPE como lo es el IBP en muestras de agua y suelo, se pretende encontrar las variables adecuadas utilizadas en un proceso electrocinético con el fin de aumentar el porcentaje de remoción de ibuprofeno en muestras modelos. Así mismo, se considera la modificación de electrodos con el fin de incrementar la mineralización del ibuprofeno.

Cuadro 2. Características físico-químicas del IBP

CARACTERÍSTICAS	IBUPROFENO
Fórmula estructural	
Peso molecular	206.29 g/mol
Solubilidad en agua a 25°C	10.0 mg/L
Constante de disociación pka	5.2
Constante de partición octano-agua log Kow	3.14
Fórmula química	C ₁₃ H ₁₈ O ₂

2. HIPÓTESIS

La aplicación de electrodos con presencia de hierro y aluminio permite degradar electroquímicamente concentraciones de ibuprofeno en un rango de 0.2 a 1 mM con un prototipo de celda para agua y suelo modelo.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

3. OBJETIVOS

3.1 GENERAL

- Desarrollar un proceso que permita realizar la remediación de agua y suelo modelos contaminados por ibuprofeno a través de la aplicación de una técnica electroquímica.

3.2 ESPECÍFICOS

- Preparar electrodos sustrato hierro (Fe) y aluminio (Al) con un recubrimiento óptimo para la remoción de ibuprofeno en las muestras.
- Desarrollar un prototipo de celda electroquímica para la remediación aplicado a modelos de agua y suelo contaminados a distintas concentraciones de ibuprofeno.
- Establecer una metodología analítica con el fin de realizar la cuantificación de ibuprofeno antes y después de la aplicación del tratamiento electroquímico.

4. METODOLOGÍA

4.1 Materiales

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron: ácido sulfúrico pureza 95.0- 98.0%, cloruro férrico, bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$), Ibuprofeno estándar pureza 98% marca Sigma-Aldrich, electrodos acero al carbono 1018, acero inoxidable y aluminio. El equipo utilizado para el desarrollo de la investigación fue una mufla marca Thermo Scientific modelo FB1310M, horno de secado marca Felisa, potenciómetro marca Hanna Instrument, baño ultrasónico marca Cole-Parmer modelo 8892 y un potenciostato marca Bio-Logic modelo VSP-300.

4.2 Métodos y diseño experimental

4.2.1 Limpieza del electrodo para cuantificación de IBP (Ibuprofeno)

Para la detección de IBP en las muestras se utilizó un electrodo de carbón vítreo. La limpieza de éste se comenzó puliendo la superficie utilizando una suspensión de diamante policristalino de $5\ \mu\text{m}$ sobre un paño, seguido al paso anterior se realizó un enjuague y se volvió a pulir; esta vez sobre la suspensión de alúmina $1\ \mu\text{m}$ y su paño. Posteriormente el electrodo fue sumergido y sonicado así como se muestra en la Figura 3, usando una solución de ácido nítrico 1:1 durante diez minutos, se realizó un enjuague con agua destilada, nuevamente se sumergió y sonicó el electrodo ahora en una solución de acetona pura durante diez minutos, y finalmente se repitió este paso con agua desionizada por un mismo tiempo de sonicado.

Continuo a lo anterior se realizó una activación electroquímica de 20 ciclos en el potenciostato a una velocidad de $100\ \text{mV/s}$ dentro de una solución de ácido sulfúrico $1\ \text{mM}$, se dejó secar e inmediatamente después del secado a temperatura ambiente, se añadió una gota de solución de nanotubos de carbono de pared múltiple

preparada previamente a una concentración de 1M usando como disolvente N,N-dimetilformamida y se llevó a sonicación por espacio de 30 minutos, posteriormente se realizó el secado del electrodo en una estufa por 20 minutos a 80 °C. Finalizado el proceso de limpieza y recubrimiento del electrodo de carbón vítreo observado en la Figura 2, se utilizó para la detección de IBP en cada muestra y se repitió el procedimiento para cada lectura.



Figura 2. Limpieza superficial del electrodo de carbón vítreo (ecv).

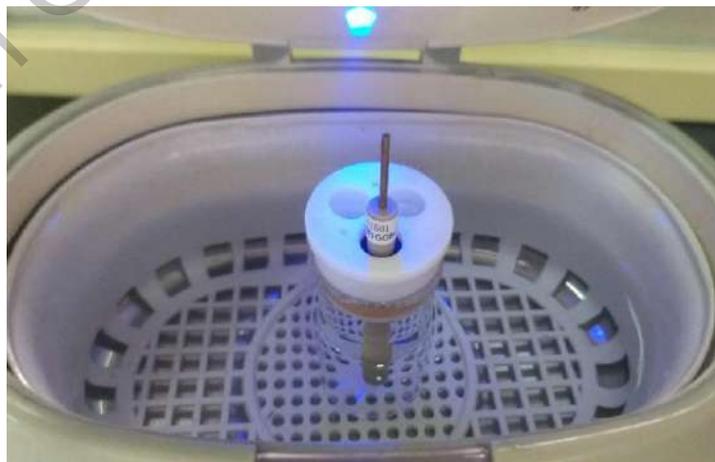


Figura 3. Limpieza del ecv por ultrasonidos.

En la Figura 4 se muestra la adición de nanotubos de carbono de pared múltiple sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (ecv). A su vez el secado de este mismo se observa en la Figura 5.



Figura 4. Recubrimiento de nanotubos de carbono multipared sobre ecv.



Figura 5. Secado de ecv en horno a 80° C.

4.2.2 Preparación de electrodos de Fe y Al para el proceso de remediación

Se utilizaron placas de acero 1018 y aluminio para la fabricación de los electrodos. Cada placa, de cada material con dimensiones de 3 cm x 5 cm fueron lijadas por varios segundos comenzando así la limpieza de la superficie, después fueron sumergidas en una solución de ácido sulfúrico al 20% (%v/v) con el objetivo de eliminar óxidos de la superficie, posteriormente las placas fueron sumergidas en una solución de cloruro férrico 1.7 M por 10, 30 y 60 segundos, clasificando los electrodos de cada intervalo de tiempo sumergido y a su vez por el sustrato.

Se llevó a cabo el secado en un horno a una temperatura de 80 °C durante 10 minutos, pasado este tiempo, se colocaron en la mufla las placas de cada intervalo de tiempo, es decir las de 10 segundos tanto de acero como de aluminio, posteriormente las placas de 30 segundos y finalmente las de 60 segundos para sellar el recubrimiento a temperaturas de 500 °C y 600 °C durante 10 minutos.

Lo anterior se realizó por triplicado para probar la estabilidad y funcionamiento de los electrodos (Hung y col., 2018, Braganca y col., 2012).

Los electrodos de aluminio e hierro fueron cortados en máquina a chorro de agua, diseñados al tamaño de 3 x 5 cm observado en la Figura 6 y Figura 7.



Figura 6. Placas de aluminio 3 x 5 cm.



Figura 7. Placas de acero 1018.

La limpieza superficial para los electrodos antes de recubrir se inició con ácido sulfúrico 20% v/v observado en la Figura 8.

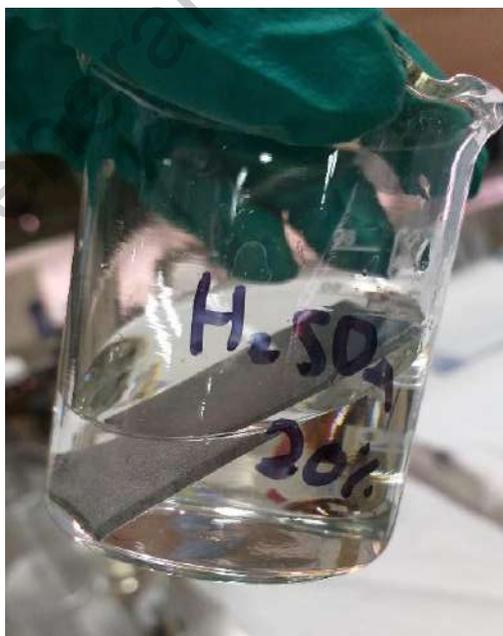


Figura 8. Limpieza de placas de Al en solución de ácido sulfúrico al 20% v/v.

Los electrodos de hierro fueron sumergidos uno a uno para quitar impureza superficialmente visto en la Figura 9.

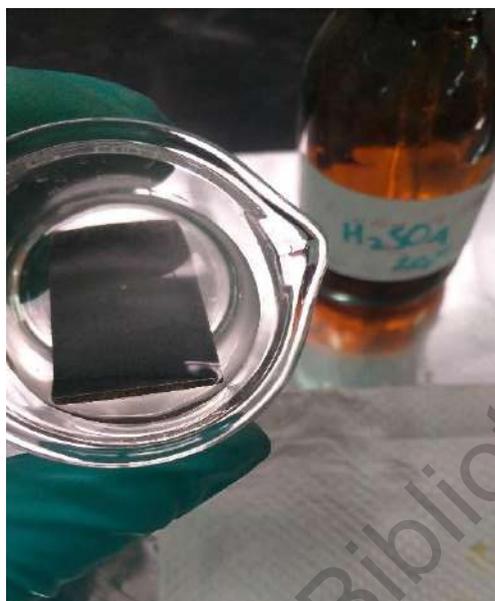


Figura 9. Limpieza de placas de Fe en solución de ácido sulfúrico al 20% v/v.

Posteriormente a la limpieza del área superficial de los electrodos se realizó el recubrimiento de cada electrodo, observado en la Figura 10.



Figura 10. Inmersión de placas en solución de limpieza y recubrimiento con cloruro de hierro (III).

El secado de los electrodos recubiertos se observa en la Figura 11 y en la Figura 12 se presenta la temperatura máxima a la que fueron calcinados los electrodos para el sellado de la capa recubierta.



Figura 11. Secado de placas recubiertas en horno a 80° C.



Figura 12. Placas en mufla para calcinación a temperaturas de 600 y 500 °C.

En la Figura 13 se presentan las placas después del secado y en la Figura 14 después de la calcinación



Figura 13. Placas después del secado en horno.



Figura 14. Placas después de calcinación.

4.2.3 Desarrollo del prototipo de celda electroquímica para la remediación

El contenido de las soluciones de trabajo fue depositado en una celda rectangular para suelo y en una celda cilíndrica para agua, se introdujeron los electrodos base hierro y aluminio preparados anteriormente; en las celdas únicamente fueron colocados como ánodo el electrodo base Fe y Al y como cátodo un electrodo de acero inoxidable activando así el sistema de remediación. Las celdas empleadas se muestran en la Figura 15 y 16.



Figura 15. Celda rectangular para la remediación de suelo modelo contaminado.



Figura 16. Celda cilíndrica para la remediación de agua modelo contaminada.

En las Figuras 17 y 18 se observa la celda conectada al potencióstato con las muestras para la lectura de agua modelo y suelo respectivamente.



Figura 17. Celda para lectura de alícuota de agua modelo en el potencióstato.



Figura 18. Celda para lectura para suelo modelo en el potenciostato

4.2.4 Remedición de muestras de agua modelo

La remedición de agua se inició con una solución de IBP en una concentración inicial de 1 mM usando una solución buffer de fosfatos 0.1 M a pH 7.5 como electrolito soporte.

Se colocaron 10 mL de solución dentro de una celda cilíndrica en la cual se introdujo el electrodo de acero 1018 recubierto con cloruro de hierro (III) y sellado a 500 °C como ánodo y el electrodo de acero inoxidable como cátodo; conectados a una fuente de poder, se aplicó una corriente de 2.0 V en intervalos de 15 minutos, tomando un total de 5 lecturas por muestra tratada, de 0 a 75 minutos.

Este proceso se repitió para el electrodo de acero 1018 recubierto con cloruro de hierro (III) y sellado a 600 °C así como para el electrodo de aluminio en las condiciones anteriores.

4.2.5 Remediación de muestras de suelo modelo

Se preparó un suelo modelo a base de bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$), utilizando 5 g de bentonita en 25 g de la solución de IBP con una concentración inicial de 1 mM, obteniendo una sustancia viscosa y semilíquida.

Se conectaron los electrodos a los extremos de la celda en el mismo arreglo que se utilizó para la remediación de agua. Operando con una corriente de 2 V, tomando lecturas en intervalos de 3 minutos, con un total de 5 lecturas por muestra.

4.2.6 Cuantificación de Ibuprofeno por vía electroquímica

Para la cuantificación de IBP se realizó una curva de calibración usando las concentraciones: 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75, 0.85, 0.95 y 1.05 mM. Se utilizó un electrolito soporte de buffer de fosfatos 0.1 M a pH 7.5. Cada punto de la curva fue leído con el electrodo de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple como electrodo de trabajo, tomando el pico de intensidad de corriente como señal analítica para la relación proporcional con la concentración. Las lecturas se realizaron en un potencióstato marca Bio-Logic modelo VSP-300, usando como electrodo de referencia Ag/AgCl (sat. KCl) y un contraelectrodo de platino.

5. RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados correspondientes al proceso de remediación de agua y suelo modelo contaminados con ibuprofeno (IBP) a diferentes concentraciones.

En la Figura 19 se muestran los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los puntos de la curva de calibración.

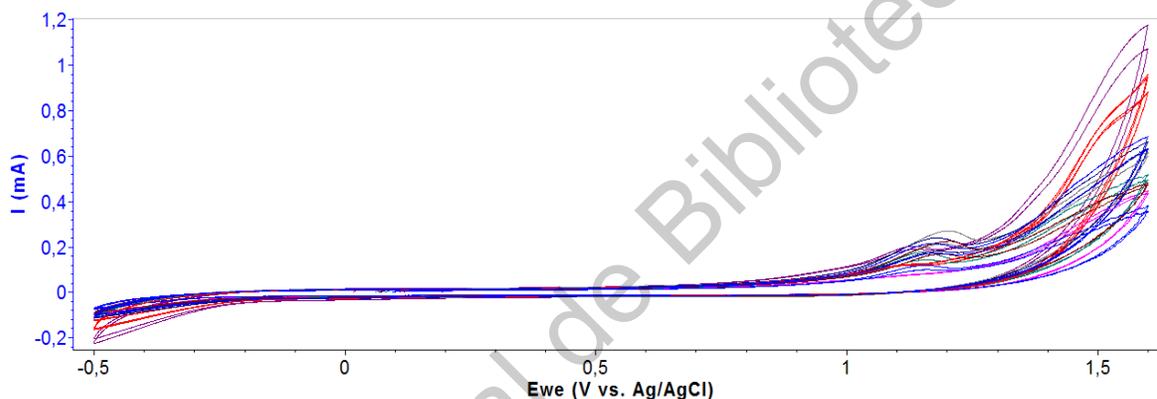


Figura 19. Voltamperogramas cíclicos de la curva de calibración.

En la Figura 20 se muestra la curva de calibración correspondiente a un rango de concentraciones de 0 mM a 1.15 mM de IBP estándar, obteniéndose 12 lecturas, en el método estadístico apropiado de mínimos cuadrados obteniendo a través de las fórmulas correspondientes el valor de Coeficiente de determinación (R^2) y coeficiente de correlación (R), empleando las siguientes ecuaciones:

Coeficiente de Determinación

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(Y - \hat{Y})^2}{\sum(Y - \bar{Y})^2}$$

Dónde: $\hat{Y} = \sum y/n$

Coefficiente de Correlación de Pearson

$$R = \frac{[a \sum y + b \sum x - n(\hat{Y})^2]}{\sum y^2 - n(\hat{Y}^2)}$$

Dónde: $\hat{Y} = \sum y/n$

Está establecido por ema, CENAM 2008 que el criterio de aceptación para R y/o R^2 debe de ser mayor o igual que 0.995.

En el Cuadro 3 se exponen los valores obtenidos por este método basando los cálculos con las ecuaciones descritas en la Norma Mexicana: NMX-AA-051-SCFI-2001.

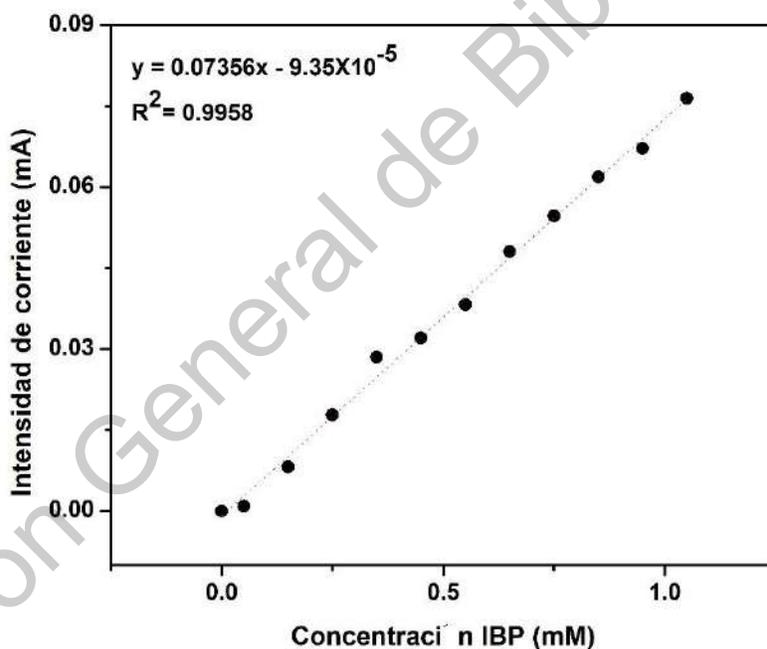


Figura 20. Curva de calibración de IBP con electrolito soporte de buffer de fosfatos a pH=7.5

Cuadro 3. Parámetros de linealidad obtenidos.

L. D. =	0.0090	mM
L. C. =	0.0297	mM
R²=	0.996	
R=	0.998	

5.1 Remediación de muestras de agua modelo

En el Cuadro 4 se muestran los resultados obtenidos de una remediación de una muestra de agua modelo a concentración de 0.2 mM, para la cual se utilizó un electrodo de sustrato aluminio (Al) recubierto con solución 1.7 M de cloruro de hierro (III) (FeCl_3) durante 10 segundos y sellado a 500 °C el análisis de la remediación se realizó cada 15 minutos teniendo un total de 6 lecturas de la solución de IBP en el potenciostato.

La Figura 21 representa los voltamperogramas cíclicos que ilustran la intensidad de corriente (I) en mA presentada en el Cuadro 4, los cuales fueron obtenidos de cada una de las lecturas realizadas como se mencionó anteriormente, estos voltamperogramas se observaron en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V, en cada lectura se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo (ecv) modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple, un contraelectrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl). Finalmente, en la Figura 22 se presenta la gráfica del tiempo de tratamiento contra la concentración (mM) y el porcentaje de remoción del IBP para cada lectura.

Cuadro 4. Resultados del tratamiento de agua a concentración 0.2 mM de IBP con el electrodo Al-FeCl₃ sellado a 500 °C

Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0150	0.2154	0
15 min	0.0119	0.1737	19.4
30 min	0.0104	0.1541	28.5
45 min	0.0083	0.1247	42.1
60 min	0.0042	0.0698	67.6
75 min	0.0030	0.0524	75.7

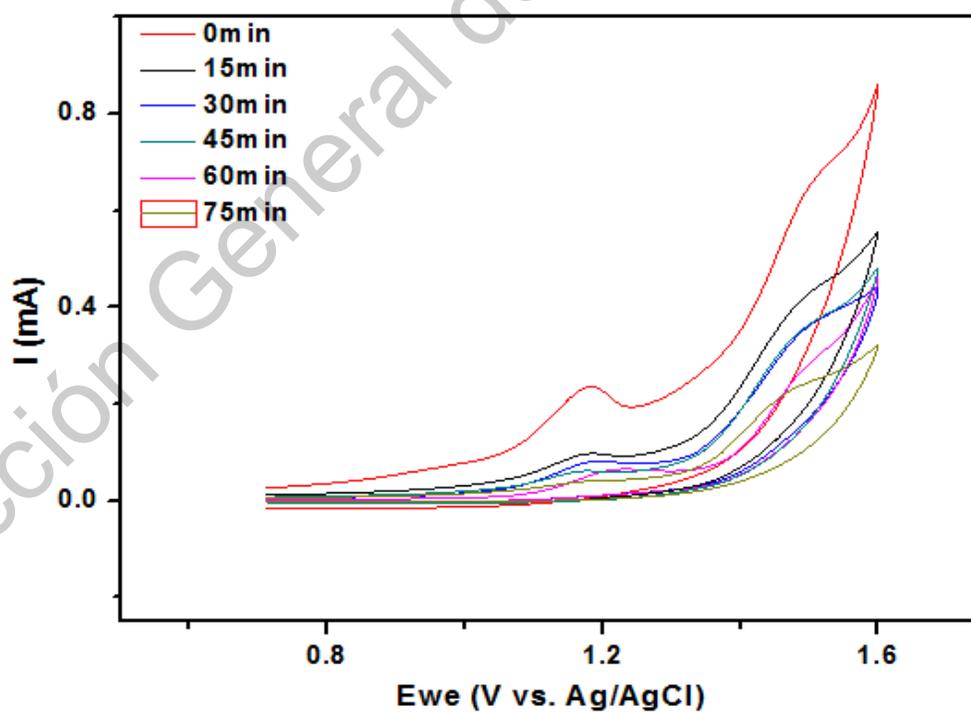


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP 0.2 mM

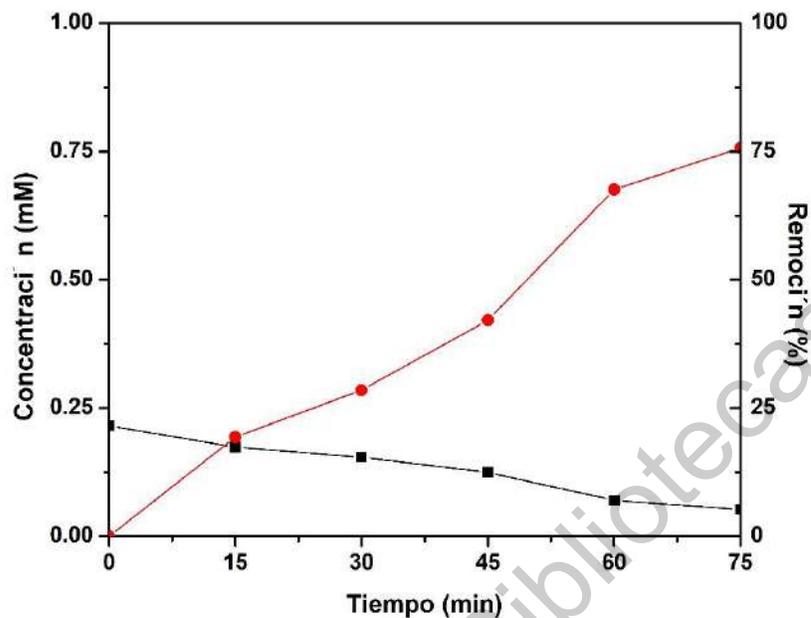


Figura 22. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.2 mM de concentración durante 75 minutos.

En el Cuadro 5 se muestran los resultados obtenidos de una remediación de agua modelo a concentración de 0.5 mM, para la cual se utilizó un electrodo de sustrato hierro (Fe) recubierto con solución 1.7 M de cloruro de hierro (III) (FeCl_3) durante 10 segundos y sellado a 500 °C el análisis de la remediación se realizó cada 15 minutos teniendo un total de 6 lecturas de la solución de IBP en el potencióstato.

La Figura 23 representa los voltamperogramas cíclicos que ilustran la intensidad de corriente (I) en mA presentada en el Cuadro 5, los cuales fueron obtenidos de cada una de las lecturas realizadas como se mencionó anteriormente, estos voltamperogramas se observaron en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V, en cada lectura se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo (ecv) modificado, un contraelectrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl).

Finalmente, en la Figura 24 se presenta la gráfica del tiempo de tratamiento contra la concentración (mM) y el porcentaje de remoción del IBP para cada lectura.

Cuadro 5. Resultados del tratamiento de agua a concentración 0.5 mM de IBP con el electrodo Fe-FeCl₃ sellado a 500 °C

Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0368	0.5125	0
15 min	0.0253	0.3557	30.6
30 min	0.0208	0.2947	42.5
45 min	0.0188	0.2682	47.7
60 min	0.0135	0.1950	62.0
75 min	0.0043	0.0708	86.2

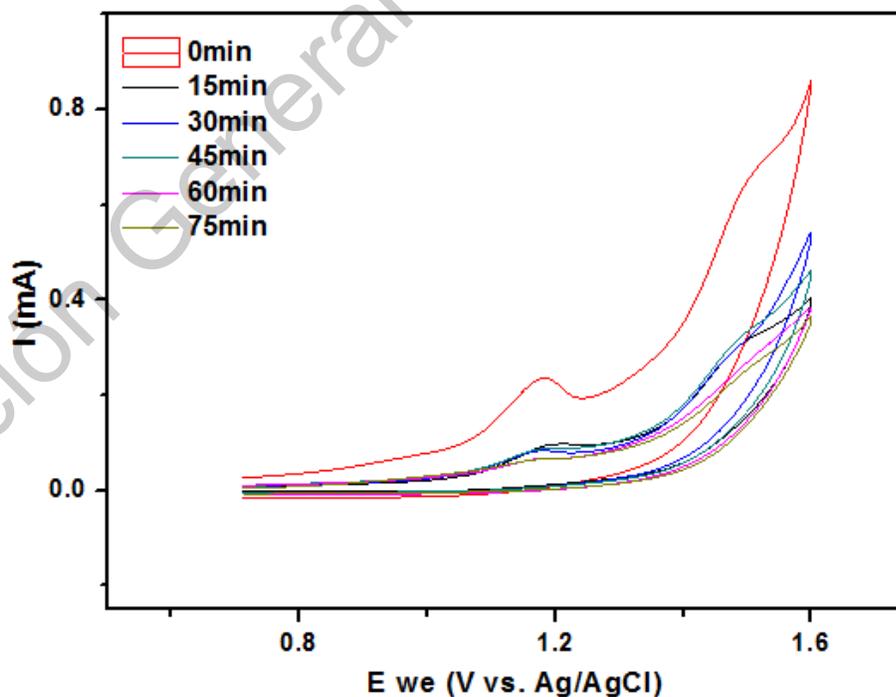


Figura 23. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP 0.5 mM

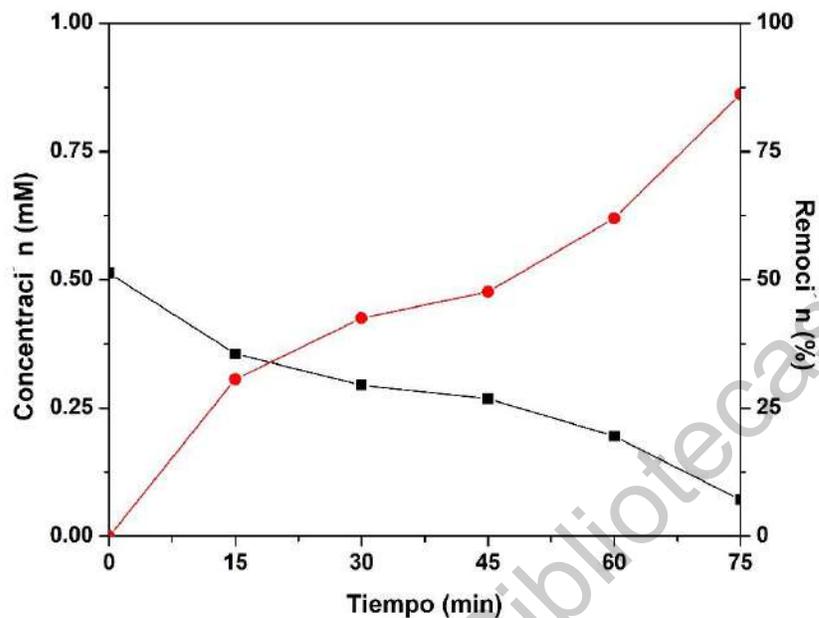


Figura 24. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.5 mM de concentración durante 75 minutos.

En el Cuadro 6 se presentan los resultados obtenidos de una remediación de agua modelo a concentración de 0.7 mM, en la que se utilizó un electrodo de sustrato hierro (Fe) recubierto con solución 1.7 M de cloruro de hierro (III) (FeCl_3) durante 60 segundos y sellado a 600 °C aplicando un análisis de la remediación cada 15 minutos teniendo un total de 6 lecturas de la solución de IBP en el potencióstato.

La Figura 25 representa los voltamperogramas cíclicos que ilustran la intensidad de corriente (I) en mA presentada en el Cuadro 6, los cuales fueron obtenidos de cada una de las lecturas realizadas cada 15 minutos como se mencionó anteriormente, estos voltamperogramas se observaron en una ventana de potencial de -0.5 a 1.6 V, en cada lectura se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo (ecv) modificado, un contraelectrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl). En la Figura 26 se presenta la gráfica del tiempo de tratamiento contra la concentración (mM) y el porcentaje de remoción del IBP para cada lectura.

Cuadro 6. Resultados del tratamiento de agua a concentración 0.7 mM de IBP con el electrodo Fe-FeCl₃ sellado a 600 °C

Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0502	0.6945	0
15 min	0.0484	0.6693	3.6
30 min	0.0202	0.2869	58.7
45 min	0.0081	0.1219	82.4
60 min	0.0062	0.0958	86.2
75 min	0.0000	0.0122	98.2

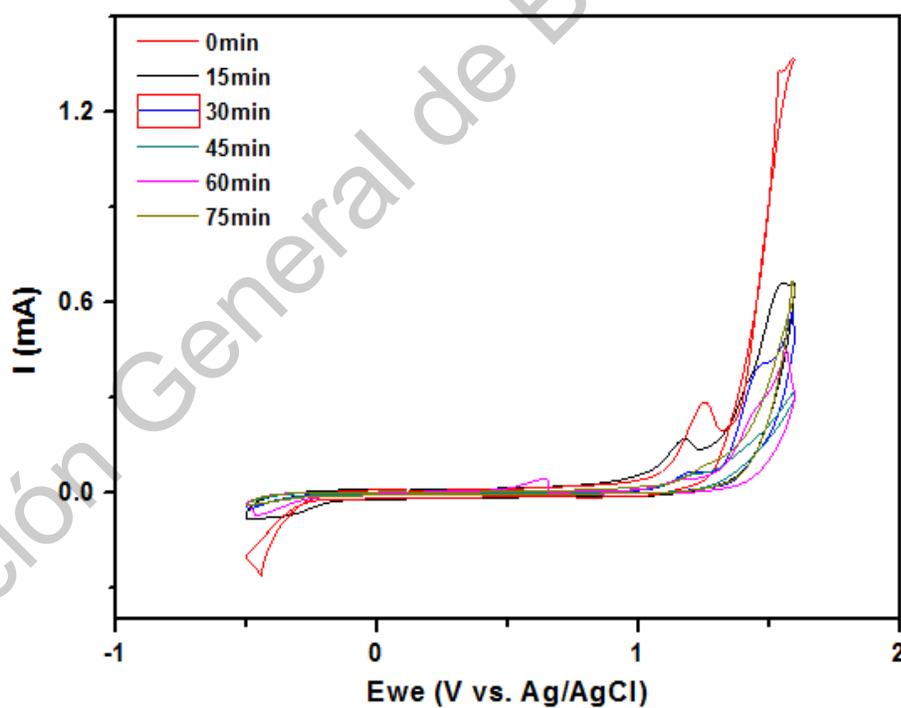


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento de remoción de IBP 0.7 mM

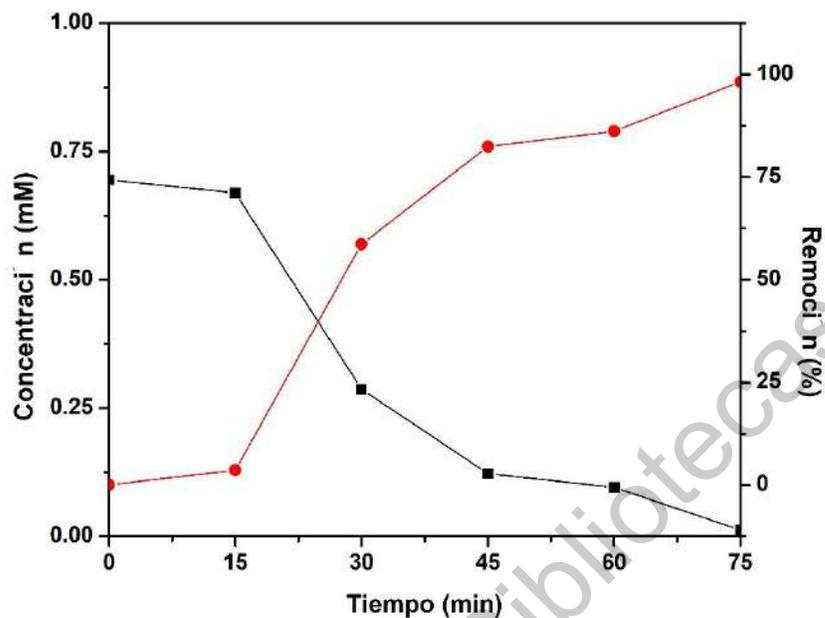


Figura 26. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.7 mM medición en intervalos de 15 minutos

En el Cuadro 7 se presentan los resultados obtenidos de una remediación de agua modelo a concentración de 1.0 mM, en la que se utilizó un electrodo de sustrato aluminio (Al) recubierto con solución 1.7 M de cloruro de hierro (III) (FeCl_3) durante 60 segundos y sellado a 600 °C aplicando un análisis de la remediación cada 15 minutos teniendo un total de 6 lecturas de la solución de IBP en el potenciostato.

La Figura 27 representa los voltamperogramas cíclicos que ilustran la intensidad de corriente (I) en mA presentada en el Cuadro 7, los cuales fueron obtenidos de cada una de las lecturas realizadas cada 15 minutos como se mencionó anteriormente, estos voltamperogramas se observaron en una ventana de potencial de -0.5 a 1.6 V, en cada lectura se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo (ecv) modificado, un contraelectrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl). En la Figura 28 se presenta la gráfica del tiempo de tratamiento contra la concentración (mM) y el porcentaje de remoción del IBP para cada lectura.

Cuadro 7. Resultados del tratamiento de agua a concentración 1 mM de IBP con el electrodo Al-FeCl₃ sellado a 600 °C

Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0764	1.0508	0
15 min	0.0460	0.6370	39.4
30 min	0.0195	0.2775	73.6
45 min	0.0148	0.2132	79.7
60 min	0.0072	0.1106	89.5
75 min	0.0062	0.0964	90.8

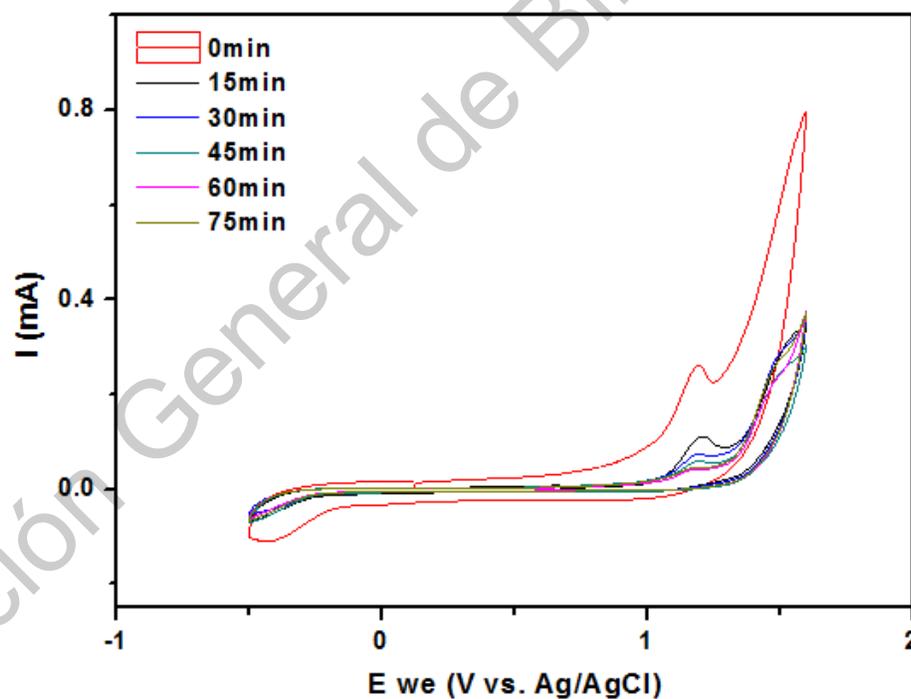


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento de remoción de IBP 1.0 mM

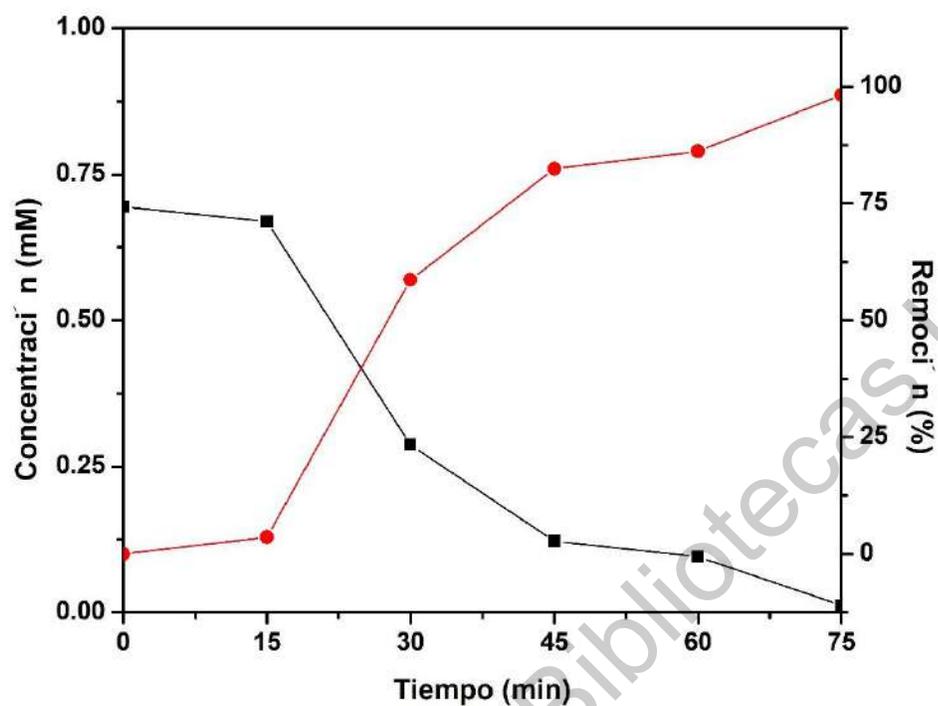


Figura 28. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 1 mM de concentración durante 75 minutos.

En la Figura 29 se muestran los voltamperogramas pertenecientes al Cuadro 7, de agua modelo a 1.0 mM en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V.

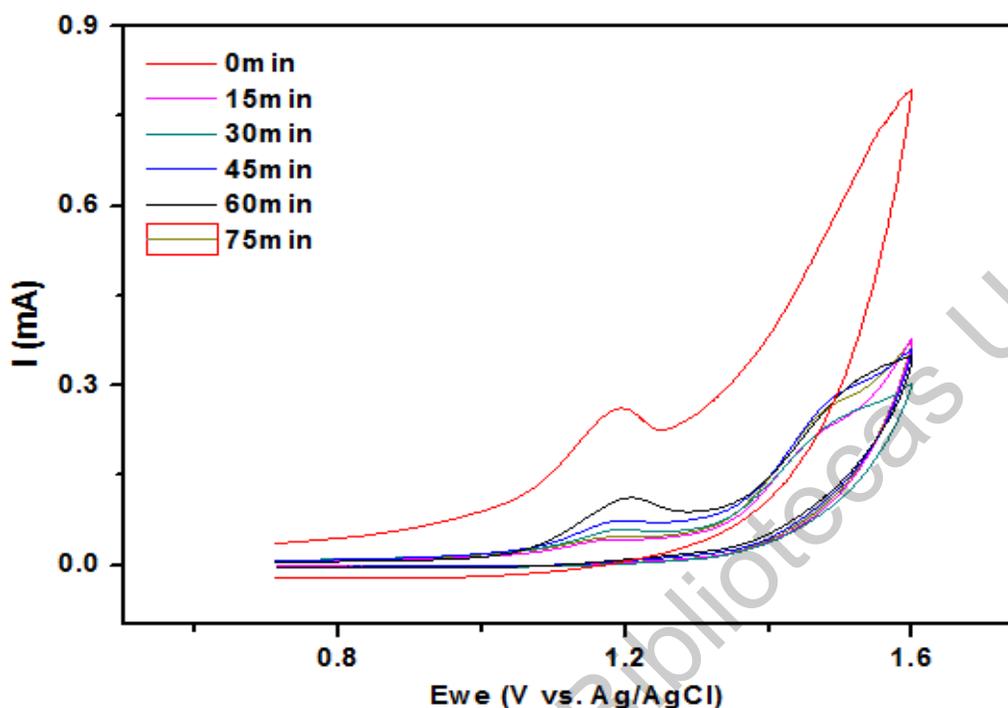


Figura 29. Voltamperogramas cíclicos obtenidos con una ventana que ilustra la remoción de IBP 1.0 mM

La Figura 30 representa una comparación entre los electrodos que tuvieron una respuesta más alta en el porcentaje de remoción de IBP. El eje horizontal corresponde al tiempo empleado en minutos del tratamiento, graficando las 6 lecturas de cada tratamiento que fueron los electrodos de sustrato Fe recubierto con $FeCl_3$ por 60 segundos y sellado (calcinado) a $600\text{ }^{\circ}C$ y sustrato Al recubierto con $FeCl_3$ por 60 segundos y calcinado a $600\text{ }^{\circ}C$.

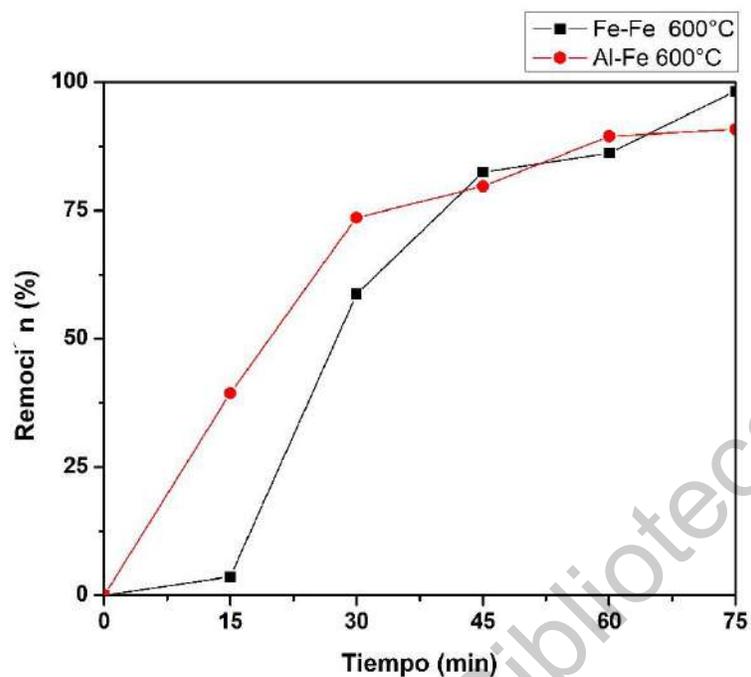


Figura 30. Comparación del porcentaje de remoción del IBP durante 75 minutos entre los electrodos de sustrato de Fe y Al.

5.2 Remediación de agua con las condiciones más óptimas

Con base en los resultados anteriores las condiciones óptimas para la remediación fueron:

El electrodo para remediación empleado fue base hierro, sumergido 60 segundos en FeCl_3 y sellado a 600°C .

En el Cuadro 8 se muestran los resultados obtenidos de una remediación de agua modelo a concentración de 0.5 mM , utilizando un electrodo de sustrato Fe recubierto con solución 1.7 M FeCl_3 durante 60 segundos y sellado a 600°C el análisis de la remediación se realizó cada 15 minutos en un periodo total de tiempo de 75 minutos.

La Figura 31 representa los voltamperogramas cíclicos que ilustran la intensidad de corriente (I) en mA presentada en el Cuadro 8, los cuales fueron obtenidos de cada una de las lecturas, estos voltamperogramas se observaron en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V, para cada lectura se utilizó un ecv modificado como electrodo de trabajo, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Finalmente, en la Figura 32 se presenta la gráfica del tiempo de tratamiento contra la concentración (mM) y el porcentaje de remoción del IBP para cada lectura.

Cuadro 8. Remediación con electrodo de Fe-FeCl₃ en una solución de 0.5 mM de IBP

Remediación 1 Fe-FeCl₃			
Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0368	0.5126	0
15 min	0.0271	0.3801	25.8
30 min	0.0188	0.2677	47.8
45 min	0.0124	0.1809	64.7
60 min	0.0075	0.1143	77.7
75 min	0.0013	0.0294	94.3

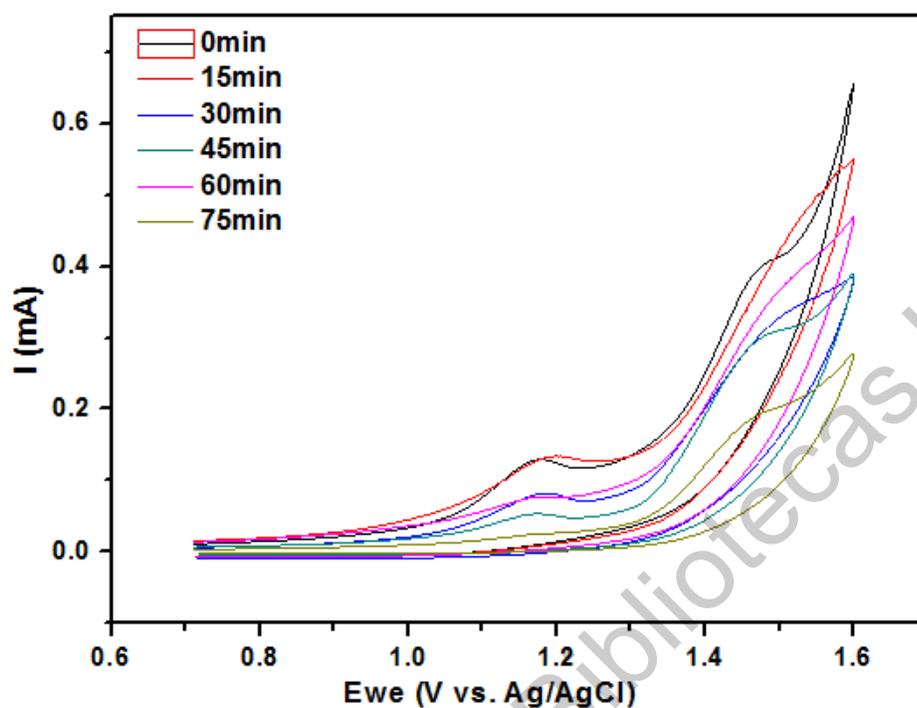


Figura 31. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP 0.5 mM

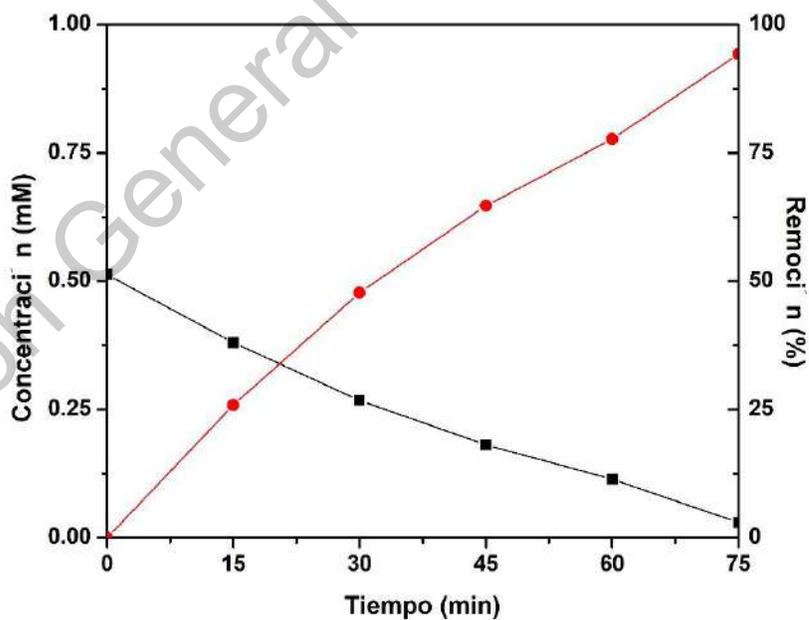


Figura 32. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.5 mM de concentración durante 75 minutos.

En el Cuadro 9 se presentan los resultados obtenidos de una remediación de agua modelo a concentración de 0.6 mM, utilizando un electrodo de sustrato Fe recubierto con solución 1.7 M FeCl₃ en las condiciones anteriores; el análisis de la remediación se realizó cada 15 minutos en un periodo total de tiempo de 75 minutos.

La Figura 33 representa los voltamperogramas cíclicos que ilustran la intensidad de corriente (I) en mA presentada en el Cuadro 9, los cuales fueron obtenidos de cada una de las lecturas, estos voltamperogramas se observaron en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V, para cada lectura se utilizó un electrodo de trabajo de ecv modificado, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Posteriormente en la Figura 34 se presenta la gráfica del tiempo de tratamiento contra la concentración (mM) y el porcentaje de remoción del IBP para cada lectura.

Cuadro 9. Remediación con electrodo de Fe-FeCl₃ en una solución de 0.6 mM de IBP

Remediación 2 Fe-FeCl₃			
Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0452	0.6268	0
15 min	0.0366	0.5095	18.7
30 min	0.0269	0.3772	39.8
45 min	0.0216	0.3057	51.2
60 min	0.0176	0.2515	59.9
75 min	0.0033	0.0576	90.8

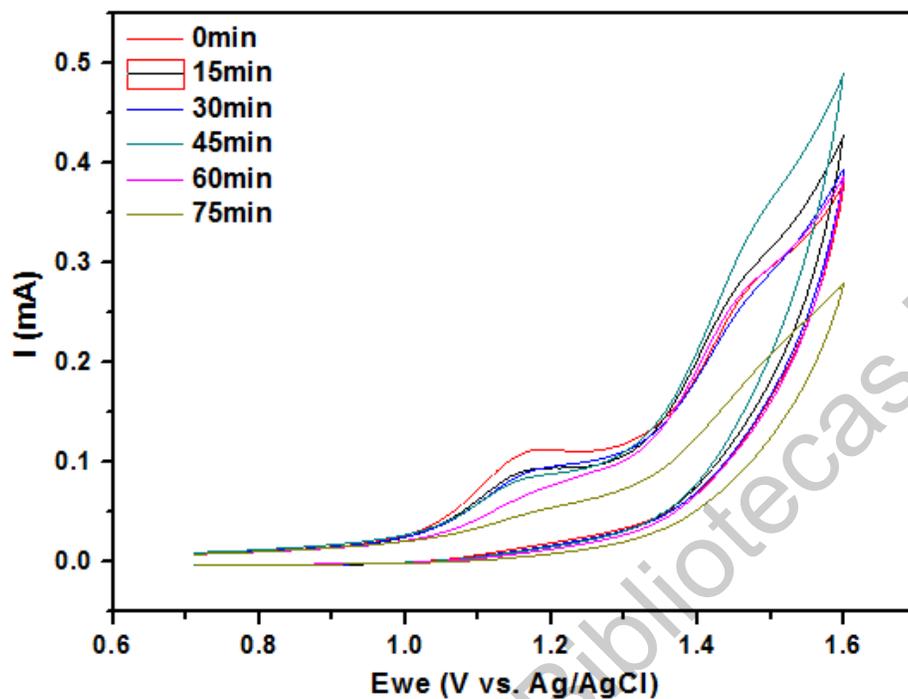


Figura 33. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP.

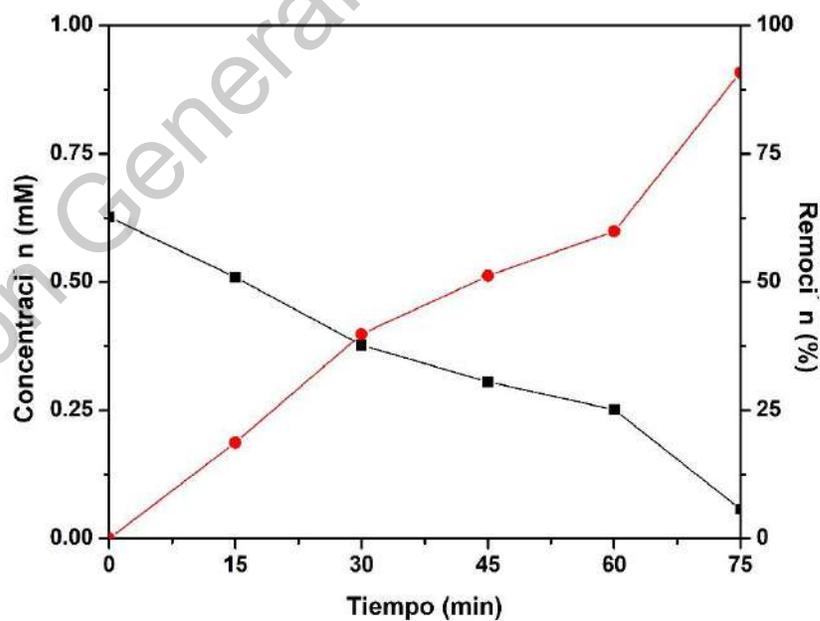


Figura 34. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en IBP 0.6 mM

En el Cuadro 10 se presentan los resultados obtenidos de una remediación de agua modelo a concentración de 0.7 mM, utilizando un electrodo de sustrato Fe recubierto con solución 1.7 M FeCl₃ en las condiciones anteriores; el análisis de la remediación se realizó en los intervalos de tiempo mencionado arriba.

La Figura 35 representa los voltamperogramas cíclicos que ilustran la intensidad de corriente (I) en mA presentada en el Cuadro 8, los cuales fueron obtenidos de cada una de las lecturas, estos voltamperogramas se observaron en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V, para cada lectura se utilizó un electrodo de trabajo de ecv modificado, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Posteriormente en la Figura 36 se presenta la gráfica del tiempo de tratamiento contra la concentración (mM) y el porcentaje de remoción del IBP para cada lectura.

Cuadro 10. Remediación con electrodo de Fe-FeCl₃ en una solución de 0.7 mM de IBP

Remediación 3 Fe-FeCl₃			
Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0521	0.7196	0
15 min	0.0383	0.5325	26.0
30 min	0.0358	0.4982	30.8
45 min	0.0195	0.2766	61.6
60 min	0.0152	0.2193	69.5
75 min	0.0092	0.1369	81.0

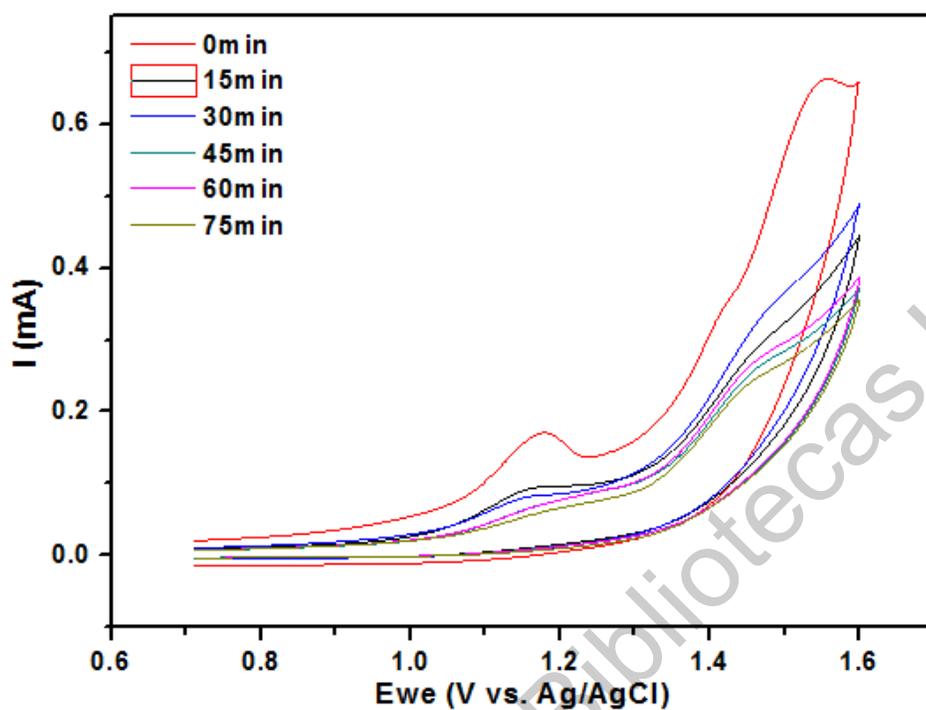


Figura 35. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP 0.7 mM

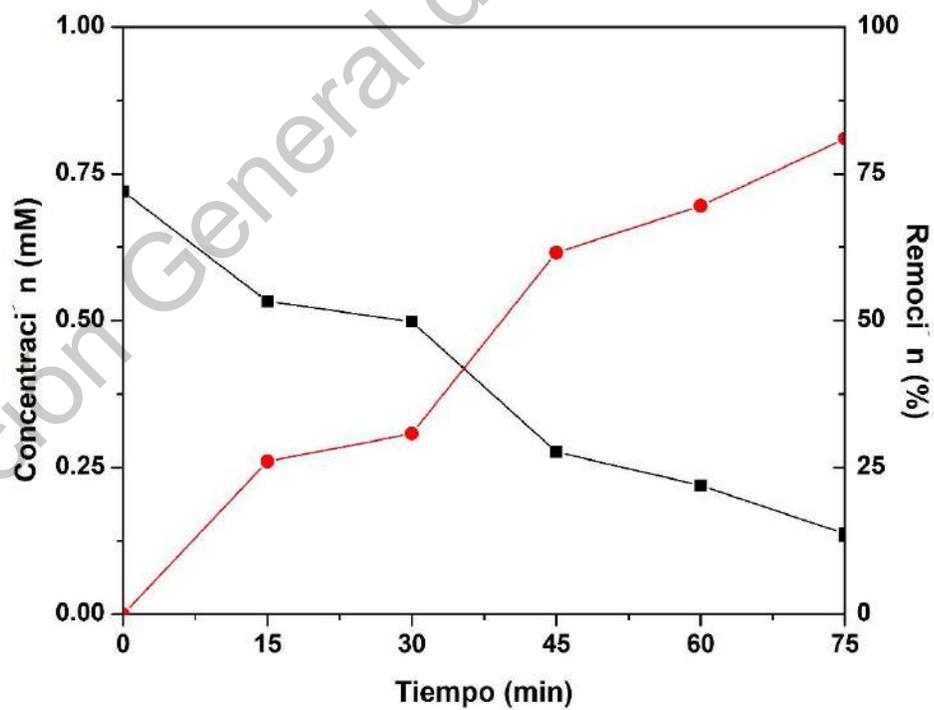


Figura 36. Representación del porcentaje de remoción del contaminante en 0.7 mM de concentración durante 75 minutos.

En el Cuadro 11 se muestra un comparativo de los porcentajes de remoción que se obtuvieron en los tres análisis de agua modelo de 0 a 75 minutos.

Cuadro 11. Porcentajes de remoción de concentraciones de agua modelo empleadas en el estudio.

	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min
0.5 mM IBP	0.0 %	25.9 %	47.8 %	64.7 %	77.7 %	94.3 %
0.6 mM IBP	0.0 %	18.7 %	39.8 %	51.2 %	59.9 %	90.8 %
0.7 mM IBP	0.0 %	26.0 %	30.8 %	61.6 %	69.5 %	81.0 %

5.3 Remediación de suelo de las condiciones más óptimas

Para la remediación de suelo modelo elaborado a base de bentonita se aplicaron las mismas condiciones para la lectura de cada muestra reconocida en el potencióstato. Se usó el mismo electrodo de hierro para remediar el suelo modelo.

En el Cuadro 12 se muestra la intensidad de corriente en mA obtenida en cada una de las lecturas realizadas de la remediación de suelo modelo desde el minuto 0 al minuto 15, usando un intervalo de 3 minutos entre cada lectura, iniciando con una concentración de suelo modelo de 0.5 mM

En la Figura 37 se pueden apreciar los voltamperogramas cíclicos en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V. para lo cual se usó un electrodo de (CV) modificado como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la Figura 38 se representa gráficamente la concentración y el porcentaje de remoción contra el tiempo empleado para los datos de la remediación 1 en suelo modelo correspondiente a 0.5 mM de IBP.

Cuadro 12. Remediación con electrodo de Fe-FeCl₃ en una solución de 0.5 mM de IBP

Remediación 1 Fe-FeCl ₃			
Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0371	0.5156	0
3 min	0.0262	0.3682	28.6
6 min	0.0171	0.2450	52.5
9 min	0.0124	0.1804	65.0
12 min	0.0090	0.1348	73.9
15 min	0.0034	0.0587	88.6

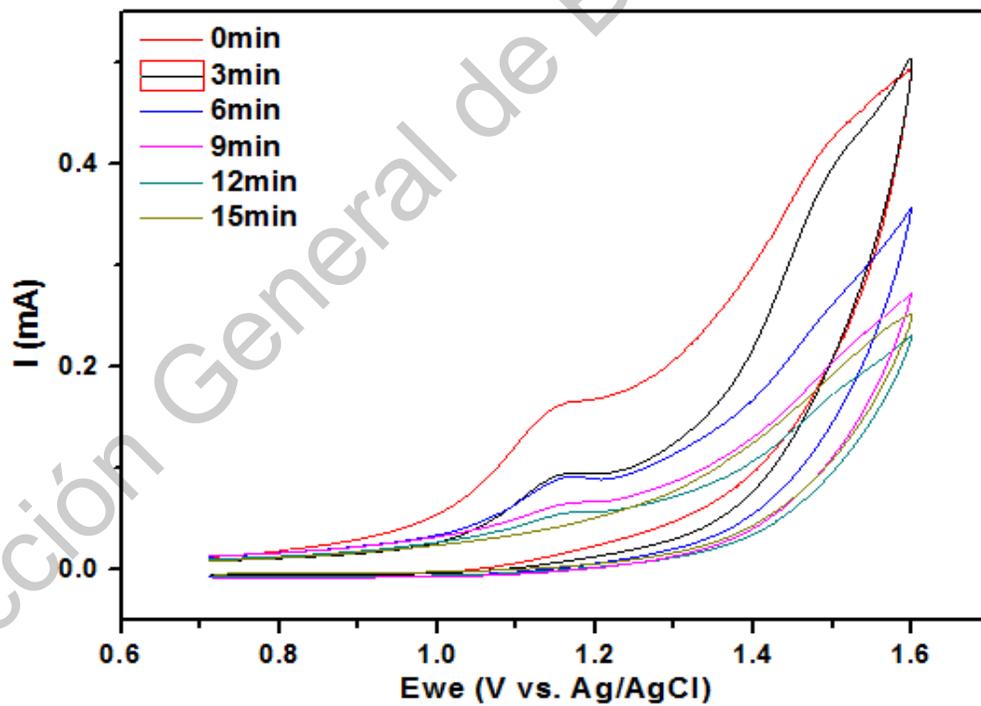


Figura 37. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP.

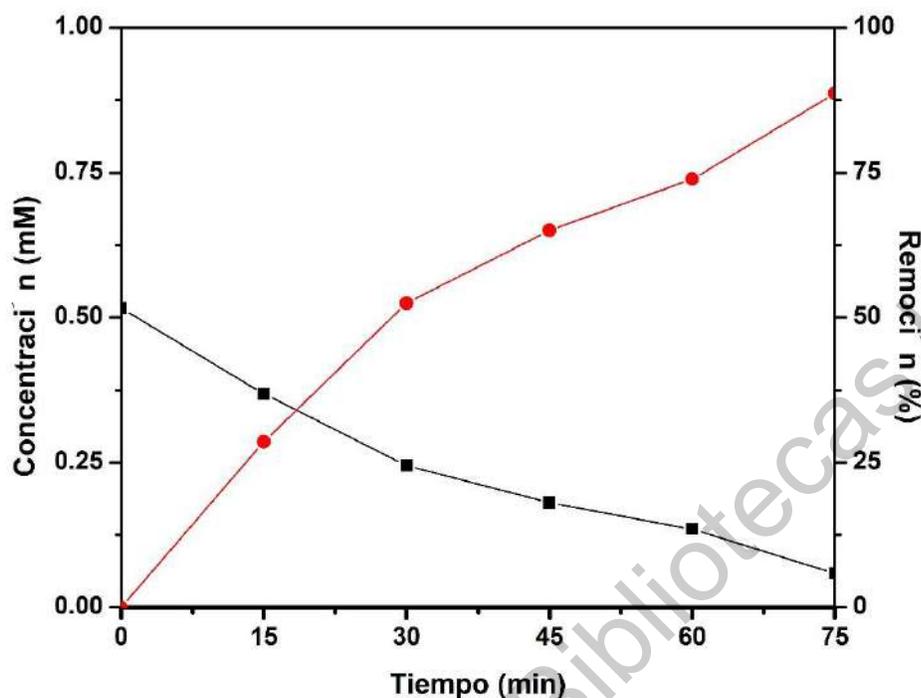


Figura 38. Representación de la remoción del contaminante en 0.5 mM de IBP

Para el Cuadro 13 se tienen expresados los datos de la intensidad de corriente en mA, la concentración correspondiente para ésta misma, obtenida de cada una de las lecturas realizadas de la remediación de suelo modelo usando un intervalo de 3 minutos entre cada lectura, siendo un total de 5 lecturas iniciando con una concentración de suelo modelo de 0.6 mM

En la Figura 39 se aprecian los voltamperogramas cíclicos en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V. representado la intensidad de corriente registrada en el Cuadro 13. Se usó un ecv modificado como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la Figura 40 se representa gráficamente la concentración y el porcentaje de remoción contra el tiempo empleado para los datos de la remediación 2 en suelo modelo correspondiente a 0.6 mM de IBP.

Cuadro 13. Remediación con electrodo de Fe-FeCl₃ en una solución de 0.6 mM de IBP

Remediación 2 Fe-FeCl ₃			
Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0438	0.6076	0
15 min	0.0270	0.3795	37.5
30 min	0.0236	0.3335	45.1
45 min	0.0089	0.1331	78.1
60 min	0.0061	0.0946	84.4
75 min	0	0.0122	98.0

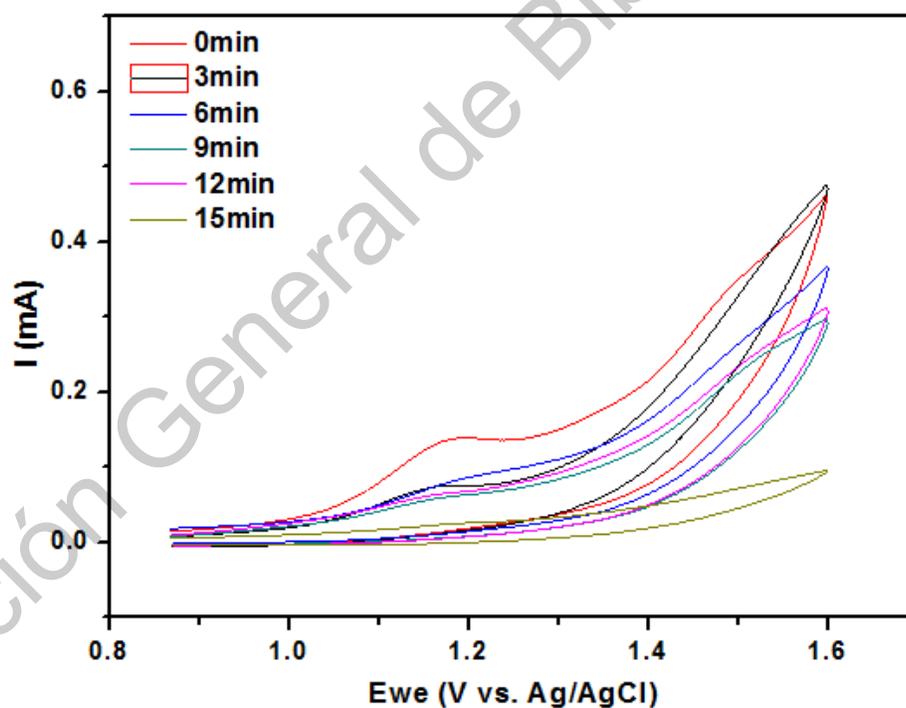


Figura 39. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP.

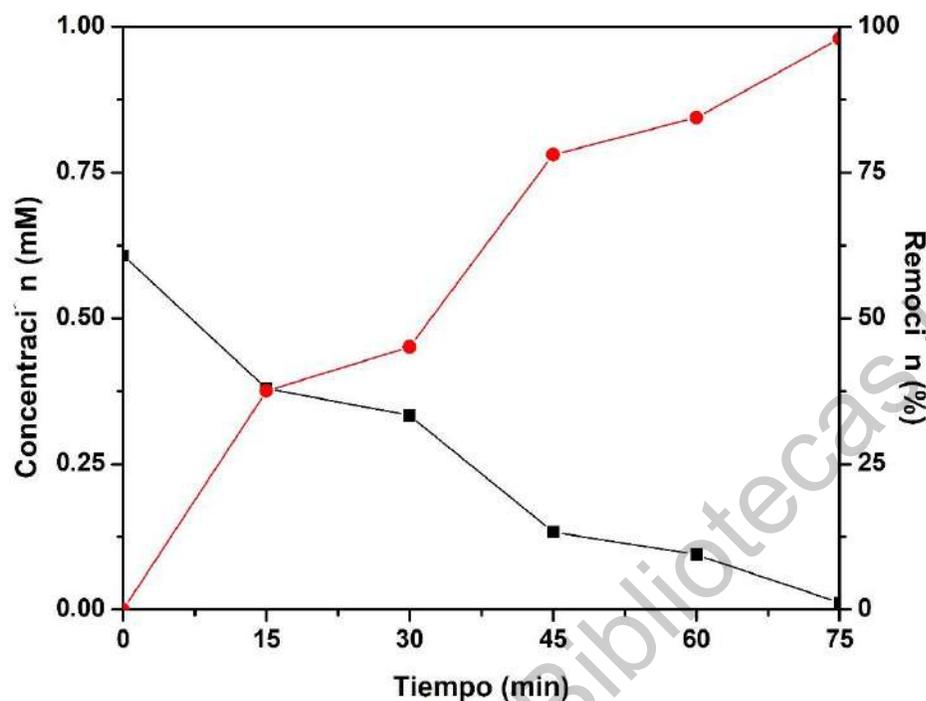


Figura 40. Representación de la remoción del contaminante de IBP 0.6 mM

Los datos del Cuadro 14 expresan la intensidad de corriente en mA, la concentración correspondiente para ésta misma obtenida de cada una de las lecturas realizadas de la remediación de suelo modelo usando un intervalo de 3 minutos entre cada lectura, siendo un total de 5 lecturas iniciando con una concentración de suelo modelo de 0.6 mM

La Figura 41 presenta los voltamperogramas cíclicos en una ventana de potencial de 0.75 a 1.6 V. mostrando la intensidad de corriente registrada en el Cuadro 14. Se usó un ecv modificado como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

En la Figura 42 se representa gráficamente la concentración y el porcentaje de remoción contra el tiempo empleado para los datos de la remediación 3 del suelo modelo correspondiente a 0.7 mM de IBP.

Cuadro 14. Remediación con electrodo de Fe-FeCl₃ en una solución de 0.7 mM de IBP

Remediación 3 Fe-FeCl ₃			
Tiempo de tratamiento	I (mA)	Concentración (mM)	% de remoción
0 min	0.0550	0.7595	0
3 min	0.0362	0.5042	33.6
6 min	0.0305	0.4271	43.8
9 min	0.0108	0.1592	79.0
12 min	0.0078	0.1176	84.5
15 min	0	0.0122	98.4

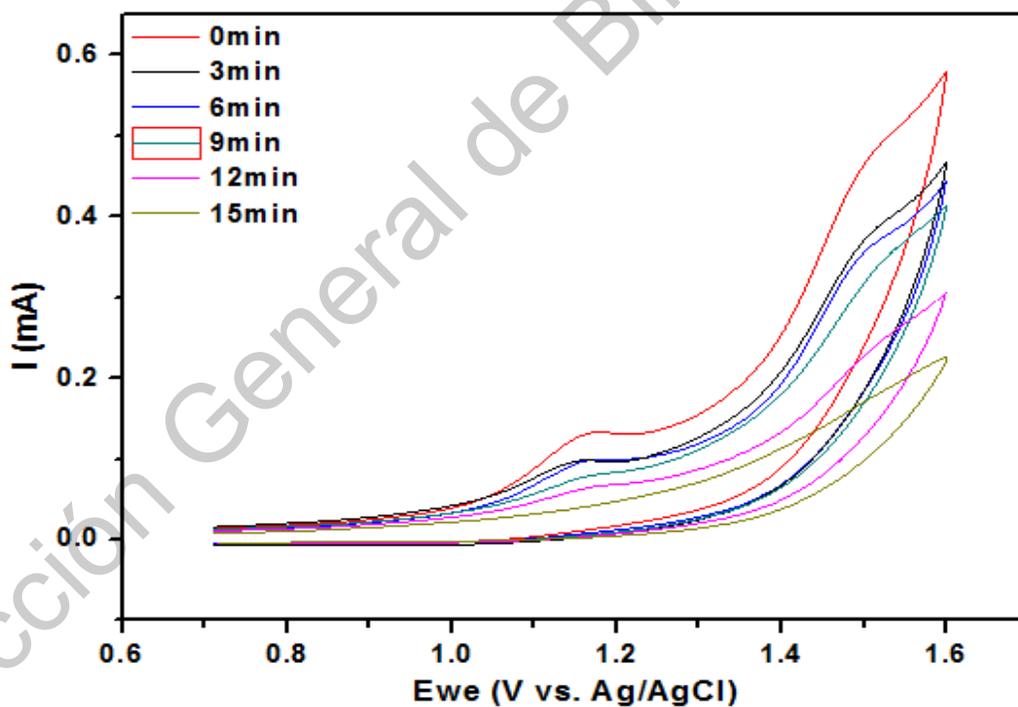


Figura 41. Voltamperogramas cíclicos que ilustran la remoción de IBP.

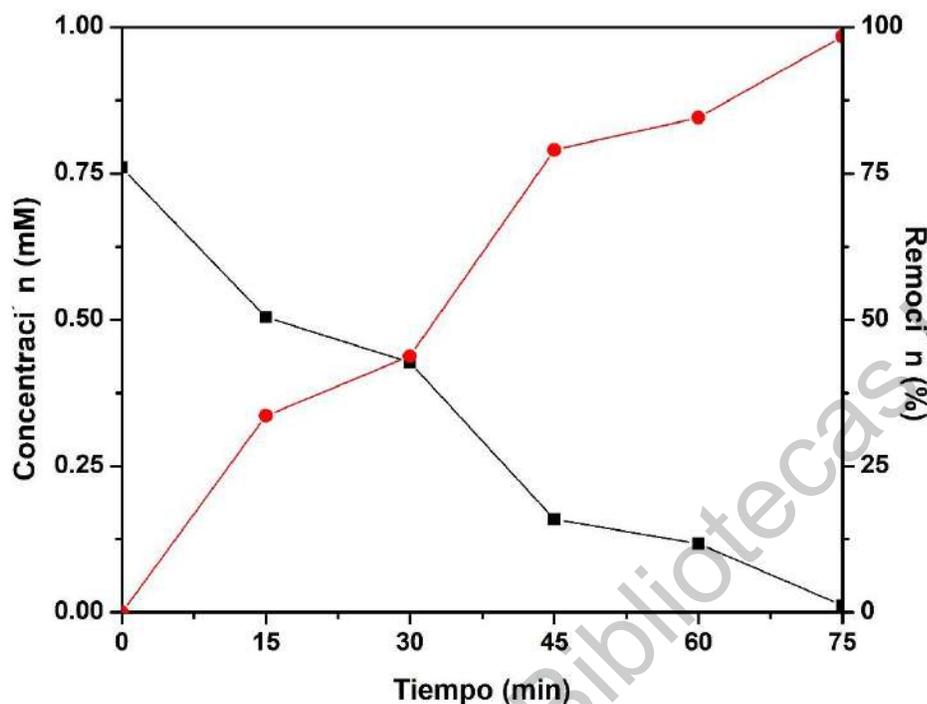


Figura 42. Representación de la remoción del contaminante de IBP 0.7 mM

En el Cuadro 15 se muestra un comparativo de los porcentajes de remoción que se obtuvieron en los tres análisis de suelo modelo de 0 a 15 minutos.

Cuadro 15. Porcentajes de remoción de las concentraciones de suelo modelo empleadas en el estudio.

	0 min	3 min	6 min	9 min	12 min	15 min
0.5 mM IBP	0.0 %	28.6 %	52.5 %	65.0 %	73.9 %	88.6 %
0.6 mM IBP	0.0 %	37.5 %	45.1 %	78.1 %	84.4 %	98.0 %
0.7 mM IBP	0.0 %	33.6 %	43.8 %	79.0 %	84.5 %	98.4 %

Los electrodos de remediación de IBP después de su uso se muestran en las Figuras 43 y Figura 44 tanto los de agua modelo como los de suelo modelo respectivamente.



Figura 43. Electrodos de remediación sustrato hierro después de utilizarlos en remediación de agua modelo.



Figura 44. Electrodos de sustrato de acero inoxidable y hierro después de utilizarlos en la remediación de suelo.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La remediación aplicada en esta metodología surge a partir de un sistema electro-cinético basado en la reacción de Fenton, el estado del contaminante de preocupación emergente es acuoso, las partículas de éste difunden en el medio de la solución tratada por medio del efecto electroosmótico (Chopin, 2012), el movimiento dirige las partículas disociadas en este caso del IBP, las cargas positivas hacia el ánodo, donde son oxidadas hasta el punto de la mineralización, en la Figura 46 se observan los electrodos antes de ser usados en el proceso de remediación por lo cual no se visualizan efectos en la superficie.

En la reacción de Fenton, los iones de Fe^{2+} se oxidan mientras que la molécula de H_2O_2 se reduce para formar radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y estos radicales atacan las moléculas orgánicas para degradarlas y en algunos casos eliminando también parte de los productos secundarios, se acompaña esta reacción del uso de una sal ferrosa como lo es el FeSO_4 como fuente de iones de hierro, sin embargo no es óptimo tener al ion hierro en su máximo estado de oxidación (Fe^{3+}) porque provoca un 50% más de impedimentos al actuar en el medio de remediación, a que fuera algún otro compuesto de hierro. El comportamiento Fenton no siempre es homogéneo, depende de la aplicación de la reacción y de contaminante tratado. (Ocampo y col. 2018).

En la Figura 45 se puede observar el funcionamiento que tienen algunas sales de hierro más la adición de agua oxigenada dando paso a la reacción de Fenton para degradar un contaminante como lo es un colorante de uso textil dentro del proyecto de Ocampo y col., 2018.

El uso de FeCl_3 como recubrimiento en los electrodos de remediación activó de manera eficiente el proceso desarrollado y en conjunto con la corriente eléctrica aplicada en los modelos para la degradación del ibuprofeno; se comparó con la aplicación de la reacción de Fenton en el método tradicional observado en la Figura 45, en donde a simple vista la degradación del colorante es semejante en los porcentajes de este proceso, sin embargo esto sólo ejerce la base para el uso de esta sal de hierro, por su excelente funcionamiento a pesar de que se trata de

diferentes contaminantes y diferentes métodos, el proceso Fenton no se comporta de manera homogénea siguiendo cada proceso su propio patrón de degradación de contaminante.

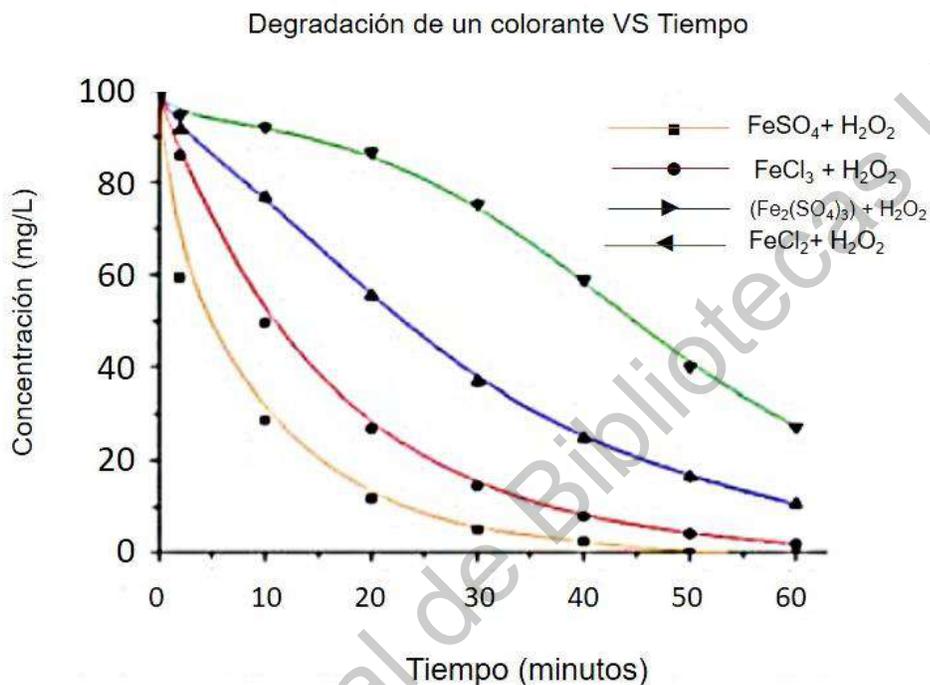


Figura 45. Comparación del uso de diferentes sales de hierro en la reacción Fenton (Modificado Ocampo y col., 2018)

Comparando el método convencional de la reacción de Fenton con la técnica aplicada en este estudio, se presentó una gran ventaja al no usar peróxido de hidrógeno, dejando en claro que únicamente la intervención de los iones de Fe³⁺ en las condiciones de pH de 7.5 del buffer de fosfatos, provoca la formación de nanopartículas de óxido de hierro (FeO), comportándose éstas como material semiconductor, lo que genera una absorción de la radiación visible provocando el movimiento de electrones, electrones que son absorbidos por las moléculas del medio de tratamiento, en el que se encuentran iones, y radicales que buscan

estabilizarse lo que hace que ataquen a las moléculas orgánicas que pueden ser pesticidas, colorantes y sobre todo fármacos como lo fue el caso de este trabajo.

Se acentúa la ventaja de no incluir el uso del peróxido de hidrógeno en el proceso de remediación, aunque en el medio acuático es actor para varios procesos de reducción u oxidación, tiene un periodo de estabilidad de 8 horas a 20 días, dependiendo de su actividad microbológica, sin embargo, es oxidante fuerte exponiendo las membranas que componen la piel de la fauna acuática dejando quemaduras y en altas concentraciones provoca inflamación pulmonar. (Dorazco, 2020)

En la Figura 46 y Figura 47 se observa un depósito y/o cambio de coloración sobre la superficie del electrodo Fe-FeCl₃, el cual se le atribuye al trabajo de oxidación del IBP en el electrodo de remediación que fue conectado como ánodo.



Figura 46. Electrodo antes de su uso en la remediación de suelo.



Figura 47. Electrodo después de la remediación de suelo.

En el caso del agua se observó el mismo efecto producido en los electrodos.



Figura 48. Electrodo antes del uso en la remediación de agua.



Figura 49. Electrodos después del uso de la remediación en agua.

Se ha mostrado en la literatura que la naturaleza del electrodo influye en el comportamiento del proceso electro-Fenton. En el proceso de oxidación la primera parte de los compuestos orgánicos son transformados a la estructura más básica, en el caso del IBP al romperse la molécula se transforman los primeros subproductos considerados como compuestos orgánicos resistentes a la electrólisis inducida por la corriente eléctrica, por consiguiente se continúan oxidando sobre el electrodo de remediación para transformarlos a compuestos orgánicos fácilmente oxidables (Klidi y col., 2019), que de esta manera se va dando el proceso de remediación; dejando así un residuo visual sobre la capa superficial del ánodo es decir el electrodo de trabajo en la remediación.

En la Figura 50 se presenta la ruta de reacción reportada por Méndez-Arriaga y col., 2010 en donde se trató el IBP por la técnica de Foto-Fenton mediante irradiación solar, se reportó que los subproductos del IBP se obtienen por las etapas de descarboxilación e hidroxilación; hasta llegar a los productos de la mineralización.

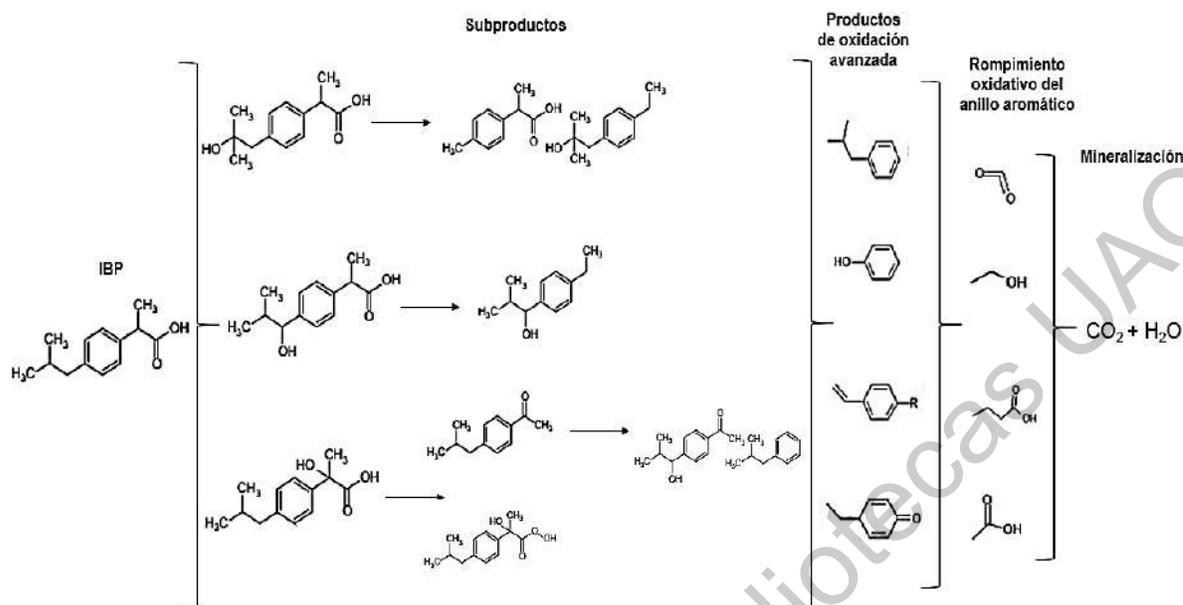


Figura 50. Mineralización del Ibuprofeno (Modificado Méndez-Arriaga 2010).

Se observó una disminución en las concentraciones iniciales de IBP en el tratamiento, éste se mineralizó en su mayoría porque dentro de cada una de las pruebas realizadas, se obtuvieron porcentajes mayores al 80% de remediación.

Los resultados presentados en los Cuadros 11 y 15 contienen los porcentajes de remediación resultantes de las muestras de agua y suelo modelo respectivamente; para la concentración de 0.5 mM se obtuvo un porcentaje de remediación de 94.3%, 90.8% en la concentración de 0.6 mM y para la concentración de 0.7 mM se obtuvo un porcentaje de 81.0% todas las concentraciones anteriores de IBP fueron en agua modelo.

En el caso del agua se observó que los porcentajes de remediación fueron en descenso conforme aumentó la concentración de IBP esto es atribuido a que el aumento de la concentración del contaminante debió de trabajar en proporción con la energía eléctrica aplicada; se ha relacionado que el aumento de la aplicación de corriente eléctrica aumenta la eficacia de la oxidación anódica descrito por Klidi 2019, en donde su reporte consistió en que las aguas tratadas de una papelera

demonstraron disminuir la carga orgánica cuando se aumentó la corriente eléctrica en miliamperios; asimismo se considera esta variable, para trabajar posteriormente con una mayor energía aplicada para un contaminante de preocupación emergente resistente como lo es el IBP.

Para suelo modelo en contacto con IBP de concentración 0.5 mM se obtuvo un porcentaje de remediación de 88.6% y 98.0% para la concentración de 0.6 mM de IBP y 98.4% en la concentración de 0.7 mM de IBP. Los porcentajes de remediación van aumentando conforme aumentó la concentración de IBP, el tiempo invertido fue menor comparado con el tiempo de remediación del agua modelo siendo de 15 minutos. Liu 2020 establece que un reactor para tratar lixiviados es mucho más efectivo para contaminantes orgánicos si se acopla la reacción Fenton mediante un sistema electroquímico de membrana, como resultado se movilizan los protones de los compuestos de suelo, y a través de la energía aplicada se reduce la dosis de reactivos químicos.

En las muestras preliminares la primer concentración estudiada fue de 0.2 mM, el electrodo empleado fue Al-FeCl₃ sellado a 500° C en la cual se obtuvo una degradación de 75.7%, presentado en el Cuadro 4, en contraste con el electrodo anterior la concentración siguiente se trató con el electrodo Fe-FeCl₃ sellado a la misma temperatura y 0.5 mM de IBP demostrado en el Cuadro 5, el porcentaje de degradación fue de 86.2%; en este caso se encontró un porcentaje de remediación más elevado en el uso del electrodo de sustrato de hierro recubierto con cloruro de hierro (III). Así también para las pruebas siguientes, reportadas en los Cuadros 6 y 7 con las concentraciones de 0.7 mM y 1 mM, con los electrodos Fe-FeCl₃ y Al-FeCl₃, los porcentajes de degradación fueron 98.2% y 90.8% respectivamente. Se observó nuevamente que el electrodo de sustrato de hierro tuvo un porcentaje de remediación elevado comparado con el uso de electrodo base aluminio. El hierro presenta características muy especiales comparadas con otros metales, entre ellas un alto valor en su resistencia mecánica, ductilidad, maleabilidad y conductibilidad eléctrica, además de un bajo costo. Este metal trabaja con un potencial electroquímico de 0.77 V, comparado con el Aluminio que es de -1.67 V, al presentar un potencial mayor el

hierro puede oxidarse más fácilmente, en el ánodo ocurre el proceso de remediación y en el cátodo el proceso de reducción, por tal motivo el IBP se oxida en la interfase electrodo-solución en la celda electroquímica (Salas-Banuet, 2013), el ánodo se sacrificará al momento; razón por la cual se considera ánodo de sacrificio y razón por la cual nuestro electrodo de remediación ha sido conectado en esa dirección de la celda electroquímica. Es el motivo por el cual se considera que la respuesta de degradación para el hierro fue mayor que la del aluminio.

Ambos electrodos degradaron de manera significativa, sin embargo, en los electrodos de hierro se observó que la capa del recubrimiento fue más uniforme comparada con el recubrimiento de cloruro de hierro (III) sobre el electrodo de aluminio a lo que se le atribuye una mejor respuesta en sus porcentajes de degradación del IBP.

7. CONCLUSIONES

Se desarrolló metodología analítica que permitió realizar la remediación de agua y suelo modelos, donde la cuantificación antes y durante el proceso de remediación fue a través de la técnica de voltamperometría cíclica.

Logrado el desarrollo de una celda de trabajo para la remediación de los modelos de agua y suelo, la hipótesis planteada se ha cumplido, señalando que en el rango de trabajo de concentraciones de IBP de 0.2 mM a 1.0 mM ha alcanzado la degradación del compuesto problema.

Puntualizando que el electrodo de sustrato de hierro con recubrimiento uniforme de cloruro de hierro (III) fue el electrodo de remediación más óptimo para la degradación del compuesto problema.

Se comprobó que mediante la técnica de voltamperometría cíclica se observa el pico de oxidación representativo del fármaco Ibuprofeno con lo cual es observable bajo ciertas concentraciones siendo 9×10^{-3} mM de IBP la cantidad mínima detectable y 0.029 mM de IBP la cantidad a partir de la cual se cuantificó el fármaco presente en las muestras modelo de tratamiento.

Se afirma que mediante esta metodología se puede cuantificar Ibuprofeno en un tratamiento de remediación de contaminantes de preocupación emergente.

8. REFERENCIAS

Albero, B., Sanchez-Brunete, C., Miguel, E., Aznar, R., Tadeo, J.L. Determination of selected pharmaceutical compounds in biosolids by supported liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr* **2014**; 52-58.

Alfárez, F. L., Olaya, J. J., & Bautista, J. H. Síntesis y evaluación de resistencia a la corrosión de recubrimientos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BiO}_2$ sobre acero inoxidable 316L producidos por sol-gel. *Bol Soc Esp Ceram V* **2018**; 195–206.

Almeida, C.C., Costa P.R., Melo M.J., Santos E.V., Martínez-Huitle C. Application of Electrochemical Technology for Water Treatment of Brazilian Industry Effluents. *J. Mex. Chem. Soc* **2017**.

Baker, D. R., & Kasprzyk-Hordern, B. Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments. *Sci Total Environ* **2013**; 442-456.

Barden R., B. Petrie, Ruth Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Research*, Volume 72, **2015**, 3-27, ISSN 0043-1354.

Braganca; Placido A, Plaíga P, Domingues, Deleure C. A new sample preparation approach for the determination of ibuprofen and its metabolites in soils. *Sci Total Environ* **2012**; 281-289.

Březinova, T. D., Vymazal, J., Koželuh, M., & Kule, L. Occurrence and removal of ibuprofen and its metabolites in full-scale constructed wetlands treating municipal wastewater. *Ecol Eng* **2018**; 1–5.

Chopin Mario. Principios Básicos De Electroforesis Capilar: Técnica Analítica De Separación De Analitos, **2012** 1, 86–89, 279.

Chung-Hsuang, H., Ching Y., Min-Hao W., Yung-Chuan C. Electrochemical degradation of ibuprofen-contaminated soils over Fe/Al oxidation electrodes. *Sci Total Environ* **2018**; 640–641, 1205–1213.

Dorazco, Alejandro. Manejo de peróxidos.
https://www.iquimica.unam.mx/images/iqseguro/014_Manejo_de_peroxidos.pdf.

Retrieved **2020**

Estevez, Hernández, Palacios, Fernández. Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils. *Sci Total Environ* **2014**; 404-416.

ema, C. E. N. A. M. Guía Para La Validación y La Verificación De Los Procedimientos De Examen Cuantitativos Empleados Por El Laboratorio Clínico. **2008**.

Fan, G., Cang, L., Fang, G., & Zhou, D. Surfactant and oxidant enhanced electrokinetic remediation of a PCBs polluted soil. *Sep Purif Technol* **2014**; 123, 106–113.

Feier, Florea A., Cristea C. y Sandulescu R. Electrochemical detection and removal of pharmaceuticals in waste waters. *Curr Opin Electrochem* **2018**; 1-11.

Feng, Hullebusch E. D., Rodrigo M. A., Esposito G., Oturan M. A. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem Eng J* **2013**; 944-964

Fent, K., Weston, A., & Caminada, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat Toxicol* **2006**; 122–159.

Fernández-Alba, A., Hernando, D., Agüera, A., Cáceres, J., & Malato, S. Toxicity assays: A way for evaluating AOPs efficiency. *Water Res* **2002**; 36 (17), 4255-4262.

Flórez Jesús. Fármacos y dolor. Majadahonda (Madrid) Ergón. [serie en internet] 2004 [consultado 2019 Octubre 10] Disponible en: <http://clinicalevidence.pbworks.com/f/Farmacosydolor.pdf>.

Ferrari, T., Lombardo, A., & Benfenati, E. QSARpy: A new flexible algorithm to generate QSAR models based on dissimilarities. The Log Kow Case Study. *Science of The Total Environment*, 637-638, 1158–1165. **2018**

Ghanbari, F., & Moradi, M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *J Environ Chem Eng* **2015**; 499-506.

Han, M., Duan, X., Cao, G., Zhu, S., & Ho, S. Graphitic nitride-catalyzed advanced oxidation processes (AOPs) for landfill leachate treatment: A mini review. *Process Saf Environ* **2020**; 139, 230-240.

Hung, C.-H., Yuan, C., Wu, M.-H., & Chang, Y.-C. Electrochemical degradation of ibuprofen-contaminated soils over Fe/Al oxidation electrodes. *Sci Total Environ*; 640-641, 1205–1213. **2018**

J. Jiang, W.K. Wang, W.W. Li, F. Zhang, H. Jiang, H.Q. Yu, Electrochemically catalytic degradation of phenol with hydrogen peroxide in situ generated and activated by a municipal sludge-derived catalyst, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 6 (2018)

Jović, M., Manojlović, D., Stanković, D., Dojčinović, B., Obradović, B., Gašić, U., & Roglić. Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, **2013** 260, 1092–1099.

Klidi, N., Proietto, F., Vicari, F., Galia, A., Ammar, S., Gadri, A., y Scialdone, O. Electrochemical treatment of paper mill wastewater by electro-Fenton process. *J Electroanal L Chem* **2019**; 841, 166-171.

Langenhoff, A., Inderfurth, N., Veuskens, T., Schraa, G., Blokland, M., Kujawa-Roeleveld, K., y Rijnaarts, H. Microbial Removal of the Pharmaceutical Compounds Ibuprofen and Diclofenac from Wastewater. *Biomed Res. Int* **2013**; 1–9.

Liu, Wang S., Wu Y., Chen H., Shi Y., Liu M. Degradation of Ibuprofen by thermally activated persulfate in soil systems. *Chem Eng Trans* **2018**.

Ma, J., Xu, L., Shen, C., Hu, C., Liu, W., & Wen, Y. Fe-N-Graphene Wrapped Al₂O₃/Pentlandite from Microalgae: High Fenton Catalytic Efficiency from Enhanced Fe³⁺ Reduction. *Environ Sci Technol* **2018**; 3608–3614.

Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., & Giménez, J. (2010). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-fenton. *Water Research*, 589–595.

Méndez F., Esplugas S., Giménez J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Res* **2010**; 589-595.

- Miège**, C., Choubert. J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants—conception of a database and first results. *Environ Pollut* **2009**; 157, 1721-1726.
- Morais**, S.A., Delerue-Matos, C., Gabarrell, X., Blanquez, P. Multimedia fate modeling and comparative impact on freshwater ecosystems of pharmaceuticals from biosolids amended soils. *Chemosphere* **2013**; 93, 252-262.
- Nakada**, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res* **2007**; 41, 4373-4382.
- Nercolini**, G., J. N., Hoefling Souza, D., Trevisan, V., & Skoronski, E. Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2019** 7(5), 103352.
- Nidheesh**, P. V., & Gandhimathi, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* **2012**; 299, 1–15.
- Ocampo-Gaspar**, M., Cano-Guzmán, C. F., Payan-Martínez, L. F., González-Reyes, L., Hernández-Pérez, I., Garibay-F., V., Pérez-O., J. P., Cabrera-Lara, L. I., Ramón-García, M. L., Galicia-Luis, L., & Suárez-Parra, R. Sizing the FENTON'S CATALYST. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2018**; 353, 527–535.
- Ouarda**, Y., Bouchard, F., Azaïs, A., Vaudreuil, M.-A., Drogui, P., Tyagi, R. D. Dubé, R. Electrochemical treatment of real hospital wastewaters and monitoring of pharmaceutical residues by using surrogate models. *J Environ Chem Eng* **2019**; 103-332.
- Petrie**, B. Barden, R. & Kasprzyk-Hordern, B. 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res* **2015**; 3–27.
- Plósz**, B. G., Leknes, H., Liltved, H., & Thomas, K. V. Diurnal variations in the occurrence and the fate of hormones and antibiotics in activated sludge wastewater treatment in Oslo, Norway. *Sci Total Environ* **2010**; 1915–1924.
- Radjenovic**, J., Petrovic, M. and Barceló, D. Fate and Distribution of Pharmaceuticals in Wastewater and Sewage Sludge of the Conventional Activated Sludge (CAS) and

Advanced Membrane Bioreactor (MBR) Treatment. *Water Research*, **2009** 43, 831-841.

Reddy, K. R., Cameselle, C., & Ala, P. Integrated electrokinetic-soil flushing to remove mixed organic and metal contaminants. *J Appl Electrochem* **2010**; 1269–1279.

Salas-Banuet, G., & Verduzco-Flores, L. Diseño de aleaciones Para Ánodos de sacrificio sustentables. *TIP*, 16(1), **2013** 26–35.

Sauvé, S., Desrosiers, M. A review of what is an emerging contaminant. *Chem Cent J* **2014**; 15.

Tamtam, F., Mercier F., Bot B. L., Eurin J., Dinh Q. T., Clément M., y Chevreuil, M. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Sci Total Environ* **2008**; 84–95.

Ter Laak, T.L., Agbo, S.O., Barendregt, A. & Hermens, J.L.M. Freely Dissolved Concentrations of PAHs in Soil Pore Water: Measurements via Solid-Phase Extraction and Consequences for Soil Tests. *Environ Sci y Technol* **2006**; 1307–1313.

Terán, G., Posligua, P., & Banchón, C. Dosificación mínima del reactivo Fenton para la remediación de agua contaminada con colorantes. *UTE* **2015**; 65–80.

Valcárcel, Y., González, A.S., Rodríguez-Gi J.L., Rom M.R., Gi A., Catal M., Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere* **2011**; 82, 1062–1071.

Vazquez-Roig, P., Andreu, V., Blasco, C., Morillas, F., Pic-O Y. Distribución espacial de drogas ilícitas en aguas superficiales del parque natural del pantano de Pego-Oliva (Valencia, España). *Sci Pollut Res* **2012**; 971-982.

Virkutyle, J. Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. London, UK. IWA Publishing **2010**: 66-85.

Wang, Q., Liu, M., Zhao, H., Chen, Y., Xiao, F., Chu, W., & Zhao, G. Efficiently degradation of perfluorooctanoic acid in synergic electrochemical process combining cathodic electro-Fenton and anodic oxidation. *Chem Eng J* **2019**; 378.

Yassine, O., Florence, B. Electrochemical treatment of real hospital wastewaters and

monitoring of pharmaceutical residues by using surrogate models. *Environ Chem Eng* **2019**; 7.

Xiang, Y., Fang, J., & Shang, C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Research*, 90, 301–308. **2016**

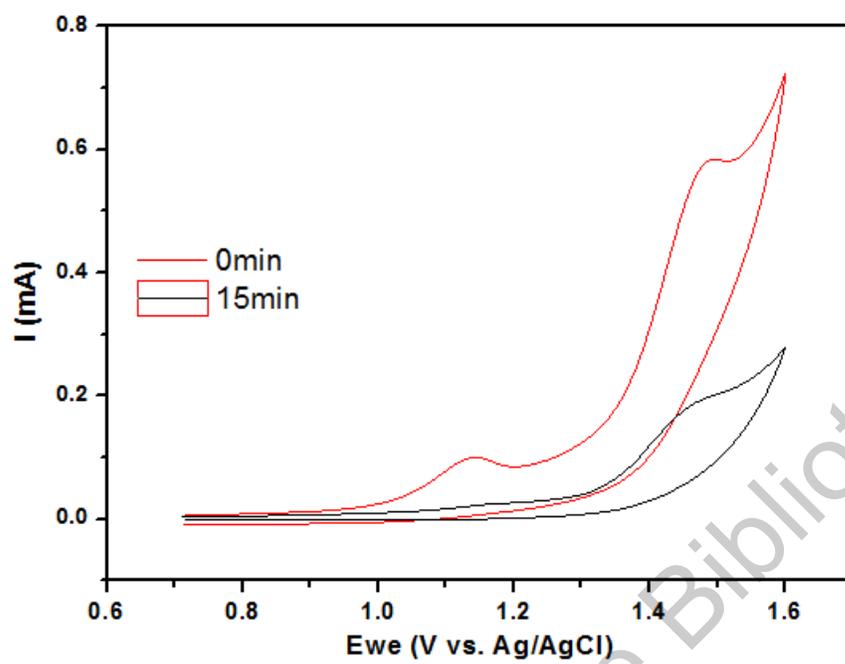
Zhang, M., Dong, H., Zhao, L., Wang, D., & Meng, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Sci Total Environ* **2019**.

Zhou, L., Shao, Y., Liu, J., Ye, Z., Zhang, H., Ma, J., Li, Y. Preparation and Characterization of Magnetic Porous Carbon Microspheres for Removal of Methylene Blue by a Heterogeneous Fenton Reaction. *Acs Appl Mater Inte.* **2014**; 7275–7285.

Zychowski, J. and Bryndal, T. Impact of cemeteries on groundwater contamination by bacteria and viruses - a review. *Journal of Water and Health.* **2015** 13, pp. 285–301

Zyoud, S.H., Al-Jabi, S.W., Sweileh, W.M., Awang, R. Contribution of Arab countries to pharmaceutical wastewater literature: a bibliometric and comparative analysis of research output. *Annal Occup Environ Med* **2016**; 1-12.

9. ANEXO



Dirección General de Bibliotecas UAQ