



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES



"La tierra no es de nosotros, nosotros somos de la tierra"

DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CONTAMINANTES EMERGENTES DE UN EFLUENTE DE LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta

ALEJANDRO IVÁN MORENO MEJÍA

Asesora de tesis:

Dra. María Teresa Zayas Pérez

Co Asesor de tesis

Dr. Leonardo Salaado Juárez

Noviembre 2017



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES



“La tierra no es de nosotros, nosotros somos de la tierra”

DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CONTAMINANTES EMERGENTES DE UN EFLUENTE DE LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta

ALEJANDRO IVÁN MORENO MEJÍA

Comité tutorial:

Asesora y Tutora	Dra. María Teresa Zayas Pérez
Co Asesor	Dr. Leonardo Salgado Juárez
Integrante Comité Tutorial	Dra. Alia Méndez Albores
Integrante Comité Tutorial	Dr. Ricardo Munguía Pérez
Integrante Comité Tutorial	Dra. María Guadalupe Tenorio Arvide

Noviembre 2017



C. ALEJANDRO IVÁN MORENO MEJÍA

Por este conducto me permito comunicarle que los miembros del jurado integrado por:

<i>Dr. Leonardo Salgado Juárez</i>	<i>Presidente</i>
<i>Dra. María Guadalupe Tenorio Arvide</i>	<i>Secretario</i>
<i>Dra. Alia Méndez Albores</i>	<i>1er. Vocal</i>
<i>Dra. Gladys Linares Fleites</i>	<i>2do. Vocal</i>
<i>Dr. Ricardo Munguía Pérez</i>	<i>Suplente</i>

designado para la defensa de su tesis “*Degradación electroquímica de contaminantes emergentes de un efluente de la industria farmacéutica*” han manifestado mediante su voto que ésta cumple con los méritos suficientes para ser defendida como tesis de grado de Maestría en Ciencias Ambientales, por lo que este Posgrado le autoriza la impresión de la misma.

Sin otro asunto en lo particular, quedo de usted.

ATENTAMENTE

“PENSAR BIEN, PARA VIVIR MEJOR”

H. PUEBLA DE Z., NOVIEMBRE 14 DE 2017

DR. RICARDO DARÍO PEÑA MORENO
SECRETARIO ACADÉMICO

RDPM/anma
c.c.p. Archivo
c.c.p. Minutario



Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo y patrocinio para la realización de la tesis que lleva por título “Degradación electroquímica de contaminantes emergentes de un efluente de la industria farmacéutica”

AGRADECIMIENTOS

A la BUAP, por darme la oportunidad de seguir siendo parte de su gran familia y crecer continuamente.

Al Instituto de ciencias ambientales por recibirme en sus instalaciones y brindarme los medios necesarios para llevar a cabo este trabajo de tesis.

A la Dra. María Teresa Zayas Pérez y al Dr. Leonardo Salgado Juárez por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por su apoyo y consejos para la realización de esta tesis.

Al Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios por darme la oportunidad de realizar una estancia en el instituto potosino de investigación científica y tecnológica, A.C (IPICYT) y por inspirarme a que continúe con mis estudios.

A la I.Q. Ma. Del Carmen Rocha Medina y a la I.Q. María Guadalupe Ortega por su apoyo en el Laboratorio Nacional de Biotecnología, Agrícola, Medica y Ambiental (LANBAMA) ubicado en el IPICYT y su ayuda con los análisis de HPLC y CG/MS.

A mi madre por todo su apoyo para la culminación y realización de esta etapa de mi vida y a mi hija quien me motivo a seguir adelante y no rendirme.

A todos mis familiares que directa o indirectamente contribuyeron a culminar la maestría en ciencias ambientales.

A mis amigos que me acompañaron a lo largo de este viaje: José Adali, José Luis, Denisse, Agustín, Ivonne, Erika, Yare, Vicky, Dalia, Ara, Mariana, Claudia, Miriam, Ale, Mau, Enrique, Erika. Gracias por los momentos inolvidables, por su apoyo y aprecio. Espero que nuestra amistad siga creciendo.

“Pensar bien para vivir mejor”

Índice

total

Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	IX
RESUMEN	X
INTRODUCCIÓN	XI
CAPÍTULO I.....	14
ANTECEDENTES	14
1.1 La industria farmacéutica	15
1.2 Agua residual de la industria farmacéutica	16
1.3 Contaminantes emergentes	18
1.4 Industria farmacéutica en México.....	20
1.5 Contaminación ambiental por fármacos.....	23
1.6 Métodos de tratamiento de aguas residuales farmacéuticas.....	26
1.7 Procesos avanzados de oxidación	26
1.8 Oxidación electroquímica u oxidación anódica.....	27
1.9 Oxidación por oxidantes generados electroquímicamente.....	30
1.10 Ánodos BDD.....	32
CAPÍTULO II.....	35
OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	35
Objetivo general	36
Objetivos particulares	36
HIPÓTESIS	36
CAPÍTULO III.....	37
DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3.1 Muestreo del efluente residual de la industria farmacéutica.....	38
3.2 Caracterización fisicoquímica del efluente residual.....	39
3.3 Electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD).....	41
3.4 Caracterización electroquímica de los ánodos de barra y malla BDD.....	42
3.5 Tratamiento electroquímico del efluente farmacéutico.....	43
3.6 Diseño factorial	44
3.7 Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG/MS).....	45
CAPÍTULO IV	47

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1 Caracterización del agua residual de la industria farmacéutica.....	48
4.2 Caracterización electroquímica de electrodos BDD.	49
4.3 Caracterización del electrodo BDD por anodizado	51
4.4 Pruebas preliminares de la oxidación electroquímica del efluente residual.	52
4.5. Diseño experimental	53
4.6 Modelo Estadístico	65
4.7 Análisis ANOVA de la DQO y COT	67
4.7.1 Porcentaje de remoción de la DQO.....	67
4.7.2 Porcentaje de la remoción COT.....	73
4.8 Tratamiento de electrooxidación del efluente farmacéutico en la remoción de DQO y COT.	79
4.9. Caracterización por cromatografía de gases de muestras de agua de la industria farmacéutica, cruda y tratada por electrooxidación.	82
CAPÍTULO V	89
CONCLUSIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	91

Índice de figuras

Figura 1. Unidades económicas del sector farmacéutico en México (KPMG, 2017).	20
Figura 2. Oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre ánodos de óxido metálico MOx. 1) Descarga de agua. 2) Oxidación de R (molécula orgánica). 3 y 6) Evolución de O ₂ 4) Mayor formación de óxido. 5) Conversión de R a RO, Comninellis (1994).	30
Figura 3. Muestra del efluente de la industria farmacéutica.....	38
Figura 4. Equipo multiparamétrico MERCK SQ 118	40
Figura 5. Analizador de carbono orgánico total TOC-L, marca SHIMADZU.	41
Figura 6. Electrodo de malla BDD	42
Figura 7. Celda electroquímica empleada para caracterización de los electrodos DDB.	42
Figura 8. Sistema electroquímico para el tratamiento del efluente residual industrial	44
Figura 9. Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas.	46
Figura 10. Voltamperogramas del electrodo BDD fresco en H ₂ SO ₄ 0.5M, velocidad de barrido de potencial $v = 50\text{mV/s}$	50
Figura 11. Voltamperogramas del electrodo BDD en H ₂ SO ₄ 0.5 M (pH 2) y Na ₂ SO ₄ 0.5M a diferentes condiciones de pH (3-10); $v = 50\text{mV/s}$	51
Figura 12. Voltametría cíclica del electrodo de DDB después del pretratamiento de anodizado de 10 mA/cm ² en solución H ₂ SO ₄ 0.5M pH 2, en tiempo de 0 a 30 min a un barrido de 50 mV/s	52
Figura 13. Porcentaje de remoción de la DQO a) y valores de DQO b) en función del tiempo de electrólisis. Densidad de corriente: 5 mA/cm ²	53
Figura 14. Diagrama de caja para los electrolitos Na ₂ SO ₄ y NaCl, en el % de remoción de la DQO	56
Figura 15. Diagrama de caja para la densidad de corriente de 5 y 10 mA/cm ² en el % de remoción de la DQO	57
Figura 16. Diagrama de caja para el pH (3-10) en el % de remoción de la DQO	58
Figura 17. Diagrama de caja y bigotes de las variables independientes en la remoción de DQO.....	60
Figura 18. Diagrama de caja para los electrolitos Na ₂ SO ₄ y NaCl, en el % de remoción de COT	61
Figura 19. Diagrama de caja para la densidad de corriente de 5 y 10 mA/cm ² en el % de remoción de COT.....	62
Figura 20. Diagrama de caja para pH (3-10) en el % de remoción de COT	63
Figura 21. Diagrama de caja y bigotes de las variables independientes en la remoción de COT.	65
Figura 22. Efectos de los factores principales en la remoción de la DQO	70
Figura 23. Interacciones entre los factores independientes en la remoción de la DQO.	71
Figura 24. Grafica de ajuste de normalidad.....	71
Figura 25. Gráfica de dispersión de RESID4 vs. AJUSTES3	72
Figura 26. Grafica de prueba de varianzas residual vs pH, Electrolito, Densidad de corriente	72
Figura 27. Efectos de los factores principales en la remoción de COT.....	75
Figura 28. Grafica de las interacciones entre las variables del análisis de COT	76
Figura 29. Grafica de ajuste de normalidad.....	77
Figura 30. Grafica de Box-Cox	77
Figura 31. Gráfica de dispersión de RESID4 vs. AJUSTES3	78
Figura 32. Grafica de prueba de varianzas residual vs pH, Electrolito, Densidad de corriente	79
Figura 33. Porcentaje de remoción de la DQO y COT del efluente farmacéutico	80
Figura 34. Muestras de agua del efluente farmacéutico con tratamiento.	81
Figura 35. Cromatograma (GS) del efluente residual farmacéutico.....	83

Figura 36. Cromatogramas de muestras de agua residual con tratamiento de electrooxidación usando un ánodo BDD. pH (a) 3, (b) 7 y (c) 10. Na₂SO₄ 0.5 M y en función del tiempo de electrólisis..... 86

Índice de tablas

Tabla 1. Característica del efluente residual generado en los procesos de la industria farmacéutica	17
Tabla 2. Clasificación de algunos compuestos químicos o fármacos detectados en el medio acuático (Esplugas, 2007).....	19
Tabla 3. Principales Normas Mexicanas para el sector farmacéutico	21
Tabla 4. Normas oficiales mexicanas de saneamiento en materia de agua	23
Tabla 5. Datos ecotoxicológicos medidos a diferentes especies con contaminantes	25
Tabla 6. Eficiencia del ánodo BDD en aguas residuales y sintéticas	34
Tabla 7. Variables experimentales y niveles de tratamiento del diseño factorial.....	44
Tabla 8. Caracterización fisicoquímica del agua residual de la industria farmacéutica.....	48
Tabla 9. Datos experimentales del porcentaje de remoción de la DQO.....	54
Tabla 10. Datos experimentales del porcentaje de remoción de COT	54
Tabla 11. Análisis descriptivo del electrolito para el porcentaje de remoción DQO	55
Tabla 12. Análisis descriptivo de la densidad de corriente para el porcentaje de remoción DQO.....	56
Tabla 13. Análisis descriptivo de pH para el porcentaje de remoción DQO.....	57
Tabla 14. Análisis descriptivo de las interacciones de los factores: densidad de corriente, electrolito y pH para la remoción de DQO.....	59
Tabla 15. Análisis descriptivo del electrolito para el porcentaje de remoción de COT	61
Tabla 16. Análisis descriptivo de la densidad de corriente para el porcentaje de remoción de COT	61
Tabla 17. Análisis descriptivo de la densidad de corriente para el porcentaje de remoción COT	62
Tabla 18. Análisis descriptivo de las interacciones de los factores: densidad de corriente, electrolito y pH para la remoción de COT	64
Tabla 19. Análisis ANOVA en la remoción de la DQO	69
Tabla 20. Análisis ANOVA en la remoción de COT.....	74
Tabla 21. Caracterización fisicoquímica efluente crudo y del agua tratada por oxidación anódica usando un ánodo de BDD en condiciones óptimas.....	82
Tabla 22. Principales compuestos químicos identificados por CG/MS	84
Tabla 23. Posibles compuestos formados por el tratamiento de electrólisis bajo condiciones óptimas de operación.	87

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de la oxidación electroquímica de contaminantes en un efluente de la industria farmacéutica utilizando un electrodo de diamante dopado con boro (BDD) manufacturado por la empresa Neocoat®. El efluente residual de la industria farmacéutica fue caracterizado por medio de parámetros fisicoquímicos y CG/MS antes y después de los tratamientos electroquímicos. Previamente al proceso de oxidación electroquímica del agua residual, los electrodos BDD fueron caracterizados por voltamperometría cíclica.

En una etapa preliminar, la oxidación electroquímica del agua residual se realizó mediante electrólisis a corriente controlada (5 mA/cm^2) y en función del tiempo de electrólisis, electrolitos soporte (H_2SO_4 0.5M y Na_2SO_4 0.5M) y pH de la solución. Previamente a los experimentos de electrólisis el electrodo BDD fue sometido a polarización anódica para eliminar impurezas adsorbidas sobre la superficie del electrodo. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de electrooxidación alcanza entre 92-95% de disminución de la DQO con 180 min de electrólisis y es prácticamente independiente del pH.

Con el propósito de encontrar las variables que afectan y optimizan al proceso de eliminar los contaminantes del agua residual de la industria farmacéutica se realizó el diseño experimental en base a tres variables fundamentales del proceso de electrooxidación: densidad de corriente, tipo de electrolito y pH inicial de la solución, para lo cual se llevó a cabo un diseño factorial de bloques $2 \times 2 \times 3$. El diseño experimental fue evaluado por medio de las variables de respuesta: Demanda química de oxígeno y carbono orgánico total (COT). La prueba ANOVA se realizó para determinar la significancia de las variables a un 95%. Los resultados mostraron que el pH no es una variable significativa, mientras que la corriente aplicada de 10 mA/cm^2 y el electrolito soporte (Na_2SO_4 , 0.5M) y el tiempo de electrólisis de 180 min conducen a una disminución eficaz del 98% y 97% de DQO y COT, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

Los recursos hídricos en México al igual que en el resto del mundo, se encuentran bajo una creciente presión. Las vías de desarrollo no sustentables, los fracasos de los gobiernos en su mala gestión, la carencia de normas más estrictas, la creciente urbanización y el incremento del consumo de agua en los hogares, la agricultura y la industria, han afectado la calidad y disponibilidad de los recursos hídricos, reduciendo la capacidad de generar beneficios sociales, económicos y ambientales. El panorama es tal que se estima que 1,1 billones de personas, el equivalente a una sexta parte de la población mundial, no tienen garantizado el acceso al agua potable (Bernal, 2011; De La Peña, Ducci, y Zamora, 2013; Gadipelly et al., 2014). Se prevé que la demanda mundial de agua aumentara un 55% en 2050, debido principalmente a las crecientes necesidades de la industria, agricultura, producción térmica de electricidad y el uso doméstico (Naciones Unidas, 2015). La creciente industrialización es uno de los factores más significativos que guardan interrelación entre la contaminación, la salud pública y el medio ambiente. Se estima que cerca de 3.4 millones de personas mueren cada año en el mundo a causa de enfermedades transmitidas por el agua contaminada de los desechos industriales (Singh et al., 2014).

La industria farmacéutica no es la excepción, debido a que miles de moléculas activas diferentes se usan actualmente en el mundo para combatir o prevenir enfermedades y cientos de nuevos productos se sintetizan cada año para reemplazar otros ya obsoletos (Venegas, 2013). Estas plantas utilizan diferentes tipos de reactivos, catalizadores, disolventes, y agua, los cuales son manipulados en equipos especiales. Los compuestos activos que se utilizan en la elaboración de medicamentos presentan gran variedad de actividades toxicológicas (Gadipelly et al., 2014). Los desechos de fármacos, al ser liberados como descargas residuales se movilizan a través del ciclo de agua, llegando a afectar la calidad del agua; generando algunos efectos adversos en el medio ambiente y a la salud humana, no solo por su toxicidad sino también debido a su genotoxicidad y efectos mutagénicos (Singh et al., 2014).

Las aguas contaminadas con desechos de la industria farmacéutica limitan el uso del recurso para los diferentes usos productivos como el riego o la pesca y la agricultura, así como el consumo humano (agua potable) y recreación de contacto con este medio (De la Peña et al., 2013). La liberación de productos farmacéuticos aún en bajas concentraciones (ppm o ppb), debido a la

ineficiencia de las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) de las industrias farmacéuticas, pueden llegar a bioacumularse y provocar severos daños al medio ambiente (Singh et al., 2014). La primera vez que se identificaron contaminantes farmacéuticos en aguas residuales fue en los Estados Unidos y Europa en los años 60 (Mouli, Mohan, y Reddy, 2004). En los años siguientes se consideró el riesgo potencial de los desechos farmacéuticos y hasta 1999 se establece el riesgo potencial después de reconocer que la presencia de productos farmacéuticos en cuerpos de agua estaba vinculado a la feminización de los peces y la insuficiencia renal de buitres (Deegan et al., 2011). En el 2002, se reportó que en países como España, Italia, Alemania, Canadá, Brasil, Grecia y Francia las descargas de analgésicos alcanzaron alrededor de 500 toneladas por año (Jiméne, 2011). En México aproximadamente el 70% de las aguas residuales generadas en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) se descarga sin tratamiento previo.

El saneamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica es una labor desafiante, ya que contiene compuestos orgánicos tóxicos y no biodegradables. Se ha reportado que los procesos convencionales no han resultado eficientes para degradar fármacos y reactivos utilizados como materia prima en el proceso de síntesis (benceno, hidrocarburos aromáticos, policíclicos y compuestos heterocíclicos (Sun, Wang, Ji, y Wang, 2011). En las últimas dos décadas los procesos de oxidación avanzada (POAs) han atraído cada vez más la atención como un método eficaz para eliminar los productos farmacéuticos de las aguas residuales (Yun-Hai, Qing-Yun, Guo, y Xiang-Lin, 2012).

Dentro de los (POAs) encontramos a la oxidación anódica que consiste en la oxidación de los contaminantes presentes en aguas residuales. Los contaminantes pueden ser oxidados por una combinación de transferencia electrónica directa y/o vía indirecta con intermediarios electrogenerados como los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) producidos a partir de la oxidación del agua (Ghazouani, Akrou, y Bousselmi, 2017). La acción de los radicales hidroxilo hace posible destruir no selectivamente a los contaminantes orgánicos y organometálicos hasta su mineralización completa en CO_2 , agua o iones inorgánicos (Sirés y Brillas, 2012).

Entre los diferentes materiales de electrodo utilizados como ánodos en el tratamiento de oxidación electroquímica existen los electrodos de diamante dopados con boro (BDD) que han mostrado

excelentes propiedades para la Oxidación Anódica (OA), debido a su gran estabilidad química y electroquímica, buena conductividad eléctrica, alta eficiencia de corriente, larga vida y alto sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno. (González, Domínguez, Palo, y Sánchez-Martín, 2010; Martín De Vidales, 2015).

La oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos sobre electrodos de BDD a nivel de laboratorio ha sido estudiado ampliamente (Panizza & Cerisola, 2009). El BDD ha mostrado excelentes resultados en la degradación de compuestos orgánicos, sin embargo, su aplicación en efluentes residuales de la industria es aún limitada, ya que la tecnología de fabricación de ánodos BDD es costosa. La aplicación de ánodos BDD aparece como una respuesta prometedora para reducir el problema del medio ambiente y de salud humana generada por la descarga de efluentes de la industria farmacéutica (Domínguez et al., 2011)).

En el presente trabajo se realizó el estudio de la oxidación electroquímica de contaminantes en un efluente (agua residual) de la industria farmacéutica utilizando un electrodo de diamante dopado con boro (BDD). El proceso de oxidación del agua residual de la industria farmacéutica fue optimizado a través de un diseño experimental en base a tres variables fundamentales: densidad de corriente, tipo de electrolito y pH inicial de la solución, para lo cual se llevó a cabo un diseño factorial de bloques 2x2x3. El diseño experimental fue evaluado por medio de las variables de respuesta: Demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT). La caracterización del efluente residual y el agua tratada bajo condiciones óptimas, se realizó por medio de Cromatografía de Gases acoplado a Espectroscopia de Masas (GC/MS).

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 La industria farmacéutica

El desarrollo de la industria farmacéutica tiene su origen en el año 1870 en Europa y se expande debido a la Primera Guerra Mundial. La industria farmacéutica es una de las partes más relevantes en los sistemas de asistencia sanitaria de todo el mundo, y se encuentra constituida por numerosas organizaciones públicas y privadas enfocadas al descubrimiento, desarrollo, producción y venta de medicamentos químicos o bioquímicos para la prevención o el tratamiento de enfermedades de seres vivos (Tait, 2001).

La industria de producción farmacéutica extrae, purifica, encapsula los productos y envasa los materiales químicos y biológicos, para ser utilizados como medicamentos en seres humanos y animales. A nivel mundial, la industria farmacéutica utiliza una cadena de complejos procesos y tecnologías en la producción de productos farmacéuticos, los cuales se pueden resumir en 4 tipos de procesos:

- a) Síntesis de productos químicos orgánicos
- b) Fermentación
- c) Extracción de material biológico y natural
- d) Plantas de mezcla para la preparación de fármacos (comprimidos, capsulas y soluciones, etc.).

Estos procedimientos pueden ser continuos, discontinuos o una composición de ambas. Pero las operaciones de fabricación farmacéutica se pueden diferenciar entre la producción básica de principios activos a granel y la manufacturación de formas galénicas. (EPA, 1998; Tait, 2001; Gadipelly et al., 2014).

Gran parte de los ingredientes farmacéuticos activos en todo el mundo se producen mediante síntesis química utilizando reacciones orgánicas, inorgánicas y biológicas (Gadipelly et al., 2014). Lo cual genera una gran cantidad de contaminantes, y en su mayoría son desechados al medio ambiente sin un tratamiento apropiado (Kümmerer, 2009).

La industria farmacéutica origina aguas residuales en el proceso de la fabricación por lo general en los procesos de síntesis y formulación de los fármacos (Ramos Alvareño, 2006). Y dado que los reactores y separadores utilizados en el proceso de un producto farmacéutico multiproductivo no

han sido diseñados adecuadamente o tienen un mal manejo, han provocado que la cantidad de aguas residuales producida se incremente (EPA, 1998; Gadipelly et al., 2014).

1.2 Agua residual de la industria farmacéutica

En el año de 1970 se edita un documento sobre los desechos micélicos y los precipitados presentes en las aguas residuales de la producción de los medicamentos por la industria químico-farmacéutica de la antigua Unión Soviética, en el que se reportan los métodos de tratamiento y utilización de los micelios, sus características, así como los métodos de tratamiento a las aguas residuales aplicados en la industria (Ramos Alvaríño, 2006).

Posteriormente en el año de 1976 en Kansas City se realizó el primer estudio en una planta de tratamiento de residuos sobre la contaminación por productos farmacéuticos. En el cual se determinó la presencia de fármacos en las aguas tratadas y sus efectos nocivos en flora y fauna (Jiménez, 2011; K. Kümmerer, 2008).

En publicaciones recientes, se reporta que en países como España, Italia, Alemania, Canadá, Brasil, Grecia y Francia existen descargas en el agua de aproximadamente 500 toneladas de analgésicos por año, en donde el ácido salicílico y el diclofenaco han alcanzado concentraciones de 0,22µg/L y 3,02µg/L, respectivamente (Jiménez, 2011).

Durante los procesos de producción el agua se vuelve una importante materia prima en la industria farmacéutica, ya que se utilizan grandes volúmenes y de excelente calidad para el procesamiento de material y manufacturación de fármacos. El agua al entrar en contacto en los procesos de fabricación con las materias primas, subproductos, o desechos, se transforma en agua residual del proceso (Gadipelly et al., 2014). Larson (2007) define a las aguas residuales del proceso como las aguas residuales de cualquier industria proveniente de los procesos. Estas aguas residuales contienen muchos compuestos inorgánicos y orgánicos, que son tóxicos para las diversas formas de vida del ecosistema (Cossio et al., 2012). En la Tabla 1, se muestran las características de las aguas residuales generadas durante los procesos en la industria farmacéutica.

Tabla 1. Característica del efluente residual generado en los procesos de la industria farmacéutica

Proceso	Entradas	Aguas Residuales	Residuos
Síntesis Química			
Reacción	Solventes, catalizadores, reactivos, p. ej. Benceno, cloroformo, cloruro de metileno, tolueno, metanol, etilenglicol, xilenos y ácido clorhídrico	Proceso de aguas residuales con disolventes agotados, catalizadores, reactantes. Altos niveles de DBO, DQO y SST, un pH de entre 1-11	Residuos de reacción y residuos del fondo del reactor
Separación	Separación y extracción de solventes, p. ej. Metanol, tolueno, acetona y hexanos	Derrames, fugas, separación de disolventes usados	Separación de residuos
Purificación	Purificación y extracción de solventes, p. ej. Metanol, tolueno, acetona y hexanos	Derrames, fugas, separación de disolventes usados	Purificación de residuos
Secado	Medicamento activo terminado e intermedios	Derrames, fugas, separación de disolventes usados	
Extracción de producto natural	Raíces de plantas, tejido animal, disolventes de extracción p. ej. Amoniaco, cloroformo y fenol	Limpieza de equipos, derrames, fugas, solventes usados. Bajos niveles de DBO, DQO. SST con un pH entre 6-8	Materias primas gastadas (plantas, raíces, etc.)
Fermentación	Inóculo, azúcar, almidones, nutrientes, fosfatos, disolventes de fermentación p. ej. Etanol, alcohol, amílico, metanol, acetona y MiBK, etc.	Caldo de fermentación usada, aguas residuales que contienen azúcar, nutrientes, etc. Altos valores de DBO, DQO, SST con un pH 4-8	Pasta de filtración de residuos, residuos de fermentación
Formulación	Medicamentos activos, aglutinantes, jarabes de azúcar, etc.	Limpieza de equipos, derrames, fugas, solventes usados. Bajos niveles de DBO, DQO. SST con un pH entre 6-8	Partículas, embalaje de residuos, comprimidos rechazados, cápsulas, etc.

Directrices y estándares de limitaciones de efluentes para la categoría de fuentes puntuales de fabricación farmacéutica, US EPA, Washington DC, Feb 1995

En el proceso de síntesis química se producen principios activos con determinadas propiedades físicas y farmacológicas (Tail, 2001). Estas operaciones provocan que las aguas residuales estén saturadas total o parcialmente con disolventes orgánicos (Gadipelly et al., 2014). Además se

generan residuos de productos orgánicos, inorgánicos, catalizadores, productos intermedios y materias primas sin reaccionar, generando así una gran cantidad de residuos orgánicos tóxicos complejos con elevadas concentraciones de DQO y DBO (Deegan et al., 2011; Singh et al., 2014)). También, dentro de estos efluentes se pueden encontrar los llamados contaminantes emergentes, tales como materias primas, antibióticos, variedad de medicamentos y productos cosméticos (Singh et al., 2014).

1.3 Contaminantes emergentes

Tanto los compuestos activos para la manufactura de productos farmacéuticos como los fármacos son considerados contaminantes emergentes debido a su uso frecuente, su detección en diferentes compartimentos ambientales en elevadas concentraciones y su riesgo potencial para el medio ambiente (Ashfaq et al., 2017). Estas sustancias en su mayoría todavía no se encuentran reguladas, o se están sometiendo a un proceso de regularización futura (Sirés & Brillas, 2012). Para la mayoría de contaminantes emergentes, los datos ecotoxicológicos y el riesgo que provocan no se encuentran completamente disponibles, así que se dificulta el saber los efectos adversos que pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos (Becerril Bravo, 2009).

La presencia de productos farmacéuticos fue identificada en aguas residuales en los Estados Unidos y Europa desde 1960 (Stumm-Zollinger y Fair, 1965). Pero fue hasta 1999 que se detectó la aparición de productos farmacéuticos vinculados a la feminización de los peces y la insuficiencia renal de buitres (Deegan et al., 2011).

La gran mayoría de los productos farmacéuticos son compuestos complejos, en gran medida de origen orgánico con diferentes propiedades fisicoquímicas. Usualmente se da por hecho que la liberación de productos farmacéuticos de plantas de producción es baja (Ashfaq et al., 2017). Esto debido a que las instalaciones de producción se rigen bajo buenas prácticas de manufactura (GMP) por sus siglas en inglés, cumpliendo con la legislación ambiental (OMS, 2011). Sin embargo esta suposición no es aceptada ya que diversos estudios han identificado elevadas concentraciones de productos farmacéuticos en aguas residuales de la industria farmacéutica (Balakrishna, Rath, Praveenkumarreddy, Guruge, & Subedi, 2017; Kümmerer, 2009).

Los contaminantes emergentes también se pueden denominar *microcontaminantes*, el efecto de estos productos no solo depende de su concentración en el medio, sino además de otros factores como puede ser la bioacumulación, su tiempo de exposición y su mecanismo para biotransformarse o eliminarse. Al sufrir biotransformaciones en el medio ambiente se pueden generar subproductos o metabolitos más tóxicos que los desechos originales.

En la Tabla 2, se muestran la clasificación de algunos productos químicos o fármacos reportados en el medio acuático tales como los analgésicos y antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, β -bloqueadores, anticonceptivos, antisépticos y drogas ilegales en general.

Tabla 2. Clasificación de algunos compuestos químicos o fármacos detectados en el medio acuático (Esplugas, 2007)

Fármacos	Compuesto Detectado	Uso
Analgésicos y Antiinflamatorios	Acetaminofeno (analgésico), diclofenaco, ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno, fenazona, indometacina	Estos compuestos son los más usados en el mundo debido a su fácil acceso.
Antibióticos	Sulfonamidas, fluoroquinolonas, trimetoprim, clortetraciclina, eritromicina, lincomicina, oxitetraciclina, tetraciclina, roxitromicina, tilosina	Los antibióticos / antimicrobianos son medicamentos vitales para el tratamiento de infecciones bacterianas tanto en humanos como en animales
Antiepilépticos	Carbamazepina	Los antiepilépticos se usan comúnmente en la medicina para detener, prevenir, o convulsiones de control (convulsiones, convulsiones parciales, convulsiones tónico-clónicas, etc.)
Beta Bloqueadores	Benzofenona, metilbencilideno alcanfor, octilmetoxicinamato	Los agentes de protección solar proporcionan la protección contra los efectos nocivos de la radiación ultravioleta procedente del sol
Anticonceptivos	7 α -etinilestradiol	Los anticonceptivos orales son sustancias químicas tomadas por vía oral para inhibir la fertilidad normal actuando sobre el sistema hormonal

Los antisépticos son agentes químicos que retardan o detienen el crecimiento de microorganismos (gérmenes) en las superficies externas del cuerpo y ayudan a prevenir infecciones. Los antisépticos deben distinguirse de los antibióticos que destruyen los microorganismos dentro del cuerpo, y de los desinfectantes, que destruyen los microorganismos encontrados en los objetos inanimados (no vivos)

1.4 Industria farmacéutica en México

En los últimos años se han hecho modificaciones al marco jurídico para favorecer el desarrollo de la industria farmacéutica en México, por lo que se ha generado un incremento de este sector en nuestro país y se estima que el mercado farmacéutico en México tuvo un crecimiento del 4.4% en la industria farmacéutica en el año 2016 (Forbes México, 2013).

México es el segundo mercado más grande de América Latina en la industria farmacéutica, y es un importante productor de medicinas de alta tecnología incluyendo antibióticos, antiinflamatorios y tratamientos contra el cáncer, entre otros. Las empresas farmacéuticas en México generan 74 000 empleos directos y 310 000 indirectos aproximadamente. Este sector genera un efecto positivo multiplicador, por ejemplo en promedio entre 1993 y 2014 aportó poco más del 4% del Producto Interno Bruto (PIB). Esto ha sido posible debido a que en México existen un total de 770 unidades económicas especializadas en la industria farmacéutica (Figura 1, KPMG, 2017, INEHI, 2016).

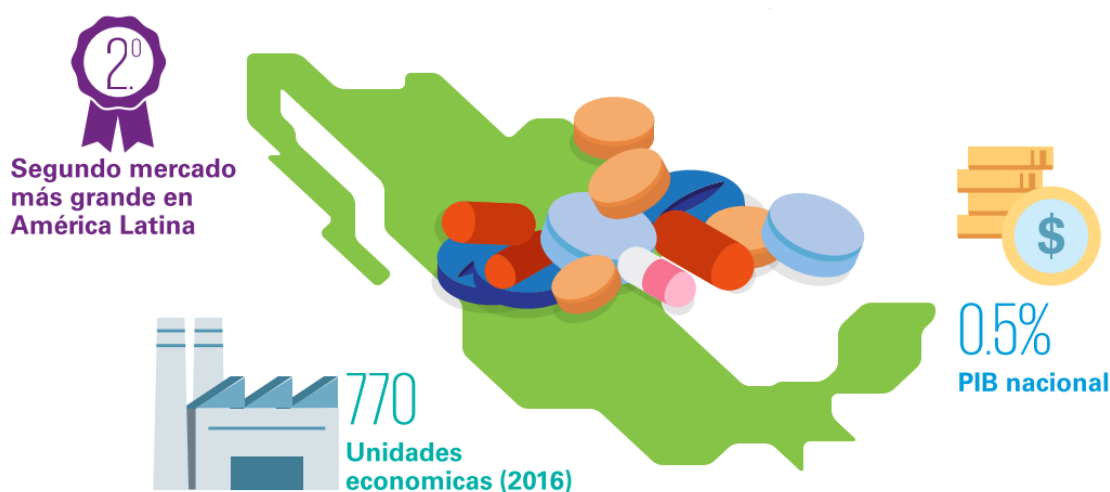


Figura 1. Unidades económicas del sector farmacéutico en México (KPMG, 2017).

De las 25 empresas más importantes a nivel internacional, 20 se encuentran ubicadas en México, como Merck, Boehringer In-Gelheim, Schering Plough, Bayer, Astrazeneca, Pfizer, Glaxosmithkline, Baxter, Eli Lilly Company y No-Vartis, entre otras. Dichas empresas se encuentran en la ciudad de México, Jalisco, Estado de México, Puebla y Michoacán. (Pérez, 2013; INEGI, 2014).

La industria farmacéutica está regida por estrictas regulaciones por lo sensible de sus procesos. Su marco normativo incluye leyes federales, Normas Oficiales Mexicanas (Tabla 3), derechos y acuerdos por parte de la Cofepris (García, 2015).

Sin embargo actualmente las Normas Mexicanas en materia de saneamiento de agua para el caso de agua residual farmacéutica (Tabla 4) son muy flexibles, antiguas y carecen de una clasificación sobre contaminantes emergentes. Las aguas residuales al ser vertidas en aguas superficiales, ocasionan daño a las comunidades aledañas, y éstas se ven perjudicadas por las sustancias tóxicas las cuales pueden afectar su salud y modo de vida, además de atentar contra la biodiversidad de los ecosistemas terrestres y acuáticos e incluso entrar a la cadena trófica (Guevara et al., 2014).

Tabla 3. Principales Normas Mexicanas para el sector farmacéutico

Norma	Fecha	Descripción
NOM-059-SSA1-2006	22/12/2008	Buenas prácticas de fabricación para establecimientos de la industria químico farmacéutica dedicados a la fabricación de medicamentos.
NOM-072-SSA1-1993	10/04/2000	Etiquetado de medicamentos.
NOM-073-SSA1-2005	04/01/2006	Estabilidad química de fármacos y medicamentos.
NOM-176-SSA1-1998	17/12/2001	Requisitos sanitarios que deben cumplir los fabricantes, distribuidores y proveedores de medicamentos de uso humano.
NOM-248-SSA1-2011	2012-03-22	Buenas prácticas de fabricación para establecimientos dedicados a la producción de remedios herbolarios.

NOM-EM-001-SSA1-2012	20/09/2012	Establece las características técnicas y científicas que deben cumplir los medicamentos biotecnológicos y sus biofármacos para demostrar su seguridad, eficacia y calidad. Asimismo, establece los requisitos para realizar los estudios de biocompatibilidad.
NOM-177-SSA1-1998	26/01/1998	Instaura las pruebas y procedimientos para demostrar que un medicamento es intercambiable, así como los requisitos a los que deben sujetarse los terceros autorizados que realicen las pruebas.
NOM-220-SSA1-2002	27/09/2002	Instalación y operación de la farmacovigilancia

Actualmente la cuenca del río Lerma que se ubica en el Estado de México y el río Atoyac que forma parte de la cuenca alta del río Balsas entre Tlaxcala y Puebla, han presentado deterioro debido a los asentamientos industriales, en donde se encuentra también la industria farmacéutica. En el caso del río Lerma se han encontrado disolventes químicos dañinos como el tolueno y el benceno, los cuales no se incluyen en ninguna regulación nacional sobre las descargas al agua. Como medida de prevención y control de los contaminantes se instaló una planta de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo su capacidad de tratamiento anual es solo de 0.4 m³/s, el equivalente al 36.2% del volumen total de agua utilizada por las industrias de la zona.

Para el caso del río Atoyac, debido a la gravedad de su contaminación y el riesgo que implica para la salud de los lugareños, fue referido como “un grave desastre ambiental y social” por el Tribunal Latinoamericano del Agua en el año 2006. Entre los compuesto químicos encontrados fueron: benceno y cloroformo, compuestos como el cloruro de vinilo y disruptores hormonales como el DEHP (Bis-2-2(etilhexilftalato). Dando como resultado que la mayor parte del agua del río Atoyac es tóxico y presenta un peligro severo para los 1.2 millones de personas expuestas a sus alrededores. Además de la intoxicación por el uso de suelo agrícola, es una fuente de agua potable, aumentando consigo el riesgo de afectaciones a la salud (Guevara et al., 2014). En comunidades como Villalta, San Baltazar y Santa María en el estado de Puebla, se han reportado altos niveles de leucemia o daño renal. Estos habitantes también padecen de daño genotóxico y por consiguiente un riesgo mayor a padecer cáncer (Montero et al., 2006).

Tabla 4. Normas oficiales mexicanas de saneamiento en materia de agua

Norma	Fecha	Descripción
NOM-001-Semarnat-1996	06/01/1997	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas o bienes nacionales
NOM-002-Semarnat-1996	03/06/1998	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal
NOM-003-Semarnat-1997	21/09/1998	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios públicos
NOM-004-Semarnat-1997	15/08/2003	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final

Otro caso es el que surge por la mala gestión o la ausencia de ella sobre los contaminantes emergentes, lo cual ha dado lugar a un elevado número de casos de contaminación grave de las aguas superficiales y subterráneas, sobre todo en las últimas 2 décadas. En México, más específicamente en el Valle del Mezquital, se ha encontrado en el agua los siguientes 5 compuestos: naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco, trimetoprima, y eritromicina. En concentraciones que igualan o superan 1 µg/L límite permitido en agua por la agencia de Estados Unidos FDA (Siemens et al., 2008).

1.5 Contaminación ambiental por fármacos.

Los productos farmacéuticos como los productos activos (materia prima), una vez que llegan al medio ambiente, pueden ser transportados y distribuidos en el agua, aire, suelo o sedimentos dependiendo de factores tales como las propiedades fisicoquímicas del producto y las características del medio receptor (Quesada et al., 2009). Los contaminantes se movilizan a través del ciclo de agua, llegando a afectar la calidad del agua; generando algunos efectos adversos potenciales como por ejemplo que las bacterias generen resistencia a los antibióticos, así como en la esterilidad y la feminización de los animales acuáticos, la flora y la fauna, y en general presentan toxicidad aguda o crónica cuando han sido expuestos en diferentes tiempos y concentraciones a ciertos fármacos. (Deegan et al., 2011; Kümmerer, 2009a; Panizza y Cerisola, 2009). Por otra

parte, limita el uso del recurso para los diferentes usos productivos como el riego o la pesca y la agricultura; el consumo de agua potable y actividades de recreación (BID, 2013). Además los medicamentos están diseñados para tener una ruta y una acción específica tanto en los seres humanos como en los animales, pero poseen efectos secundarios indeseables.

La FDA de Estados Unidos del Norte América y la Unión Europea encaminaron sus estudios hacia la evaluación de impactos ambientales y al desarrollo de estrategias de tratamiento, estudio de metabolitos, toxicidad, técnicas de análisis y de biorremediación (Quesada et al., 2009, Jiménez, 2011).

Carmichael (1978), en el año de 1978 elaboró un informe sobre el control de la contaminación ambiental en la industria farmacéutica, en el cual se exhibe la evaluación del impacto ambiental en los diversos procesos y sus regulaciones, así mismo manifiesta las características de las aguas residuales, su recuperación, tratamiento y su disposición (Ramos Alvariño, 2006). Y es a partir de 1980 cuando se empieza a publicar estudios sobre la presencia de fármacos y sus derivados en el medio ambiente. Estos artículos se centran en la concentración de compuestos específicos en distintos medios acuáticos. Donde es constante las concentraciones de fármacos y sus derivados tanto en efluentes de plantas de tratamientos como de aguas naturales (Córdoba y Rodríguez, 2004)

Diversos estudios reportan la concentración de los fármacos en diferentes especies, la cual es utilizada para indicar el comienzo del daño en cada una de ellas (Fent, Weston & Caminada, 2006). En los últimos 12 años se han valorado los efectos de toxicidad sobre organismos con experimentos específicos que incluyen efectos agudos los cuales registran tasas de mortandad y efectos crónicos los cuales se producen a través de la exposición a distintas concentraciones de un compuesto durante un período prolongado de tiempo. Es por ello que los principales parámetros utilizados se reportan en función de los estudios ecotoxicológicos como: el índice de crecimiento, tasas de reproducción, mortalidad, inmovilización, alteraciones histopatológicas, alteraciones morfológicas y respuestas psicológicas. Algunos ejemplos específicos de las diferentes afectaciones que presentan distintas especies al estar en contacto, con los fármacos mayormente encontrados en el ambiente se muestran a continuación en la Tabla 5 (Venegas, 2013).

Tabla 5. Datos ecotoxicológicos medidos a diferentes especies con contaminantes

Grupo Terapéutico	Fármaco	Grupo y Especie	Parámetro toxicológico	Dato ecotoxicológico (mg/l)	Referencia
Analgésico	Diclofenaco	Alga, D. subspicatus	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	72	Cleuvers, 2003
		Crustáceo, Daphnia magna	EC ₅₀ (24 h) (inmovilización)	68	Cleuvers, 2003
		Pez, Oncorhynchus mykiss	LOEC (alteraciones histopatológicas)	0.005	Cleuvers, 2003
	Ibuprofeno	Alga, D. subspicatus	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	315	Cleuvers, 2003
		Crustáceo, Daphnia magna	EC ₅₀ (48 h) (inmovilización)	108	Cleuvers, 2003
		Molusco,P. carinatus	LC ₅₀ (72 h) (supervivencia)	17.1	Pounds <i>et al</i> .,2008
	Naproxeno	Alga, D. subcapitata	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	31.82	Isidori <i>et al</i> .,2005B
		Crustáceo, Daphnia magna	EC ₅₀ (48 h) (inmovilización)	166	Cleuvers, 2004
		Crustáceo, D. dubia	EC ₅₀ (7 d) (inhibición del crecimiento)	0.33	Isidoriet al ., 2005B
		Alga, C. vulgaris	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	33.8	Eguchi <i>et al</i> ., 2004
Antibiótico	Eritromicina	Crustáceo, C. dubia	EC ₅₀ (7 d) (inhibición del crecimiento)	0.22	Isidoriet al ., 2005 ^a
	Trimetoprima	Lengua de agua, Lemna minor	EC ₅₀ (7 d) (inhibición del crecimiento)	5.26	Pomati et al ., 2004
		Alga, S. capricornutum	EC ₅₀ (inhibición del crecimiento)	80.3	Eguchi et al ., 2004
		Bacteria, V. fisheri	EC ₅₀ (15 min)	176.7	Kim et al ., 2007 ^a
		Pez, O. latipes	LC ₅₀ (48 h)	100	Kim et al ., 2007 ^a

1.6 Métodos de tratamiento de aguas residuales farmacéuticas.

Tradicionalmente se han empleado métodos biológicos para el manejo de aguas residuales farmacéuticas. Sin embargo, los métodos biológicos suelen ser deficientes para la eliminación de los compuestos potencialmente peligrosos contenidos en un efluente residual (Deegan et al., 2011). Por lo tanto, algunos pretratamientos se consideran esenciales para los efluentes farmacéuticos antes de un tratamiento biológico exitoso (Deshpande y Satyanarayan, 2011), lo que lleva a que el tratamiento del efluente sea más costoso y no se asegura la eliminación completa de los contaminantes presentes en el efluente (Yahiaoui et al., 2013).

Otro tratamiento convencional de agua residual empleado consiste en el proceso de coagulación/floculación seguido de los procesos de filtración y sedimentación, pero esta serie de tratamientos no son capaces de eliminar productos farmacéuticos (Snyder et al., 2009).

El uso del cloro es otro método convencional para la desinfección de aguas. Diversos estudios de investigación sobre la cloración de compuestos aromáticos han reportado que la velocidad de reacción es más rápida en productos farmacéuticos que contienen aminas, pero generan compuestos clorados. Por ejemplo, un estudio realizado para la eliminación de acetaminofeno, el compuesto activo del paracetamol al reaccionar con cloro forman numerosos subproductos, de los cuales dos se identificaron como subproductos tóxicos (Rivera-Utrilla et al., 2013).

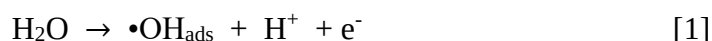
En la mayoría de plantas de tratamiento de aguas los productos farmacéuticos y/o sus metabolitos no pueden ser totalmente destruidos por técnicas convencionales (tratamiento biológico, neutralización de pH, coagulación, adsorción, sedimentación y filtración, Mudhoo et al., 2012; Sirés y Brillas, 2012). Y los métodos utilizados como la cloración y la irradiación UV, como procesos terciarios presentan bajos niveles de oxidación a compuestos orgánicos refractarios (Sirés y Brillas, 2012).

1.7 Procesos avanzados de oxidación

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) involucran aquellos procesos de oxidación que implican la generación o producción de radicales hidroxilo [$\bullet\text{OH}$] (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006). Se trata de una familia de procesos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los

radicales $\bullet\text{OH}$ y que se diferencian entre sí en la forma en que se generan (Venegas, 2013). Debido a la alta reactividad de los radicales $\bullet\text{OH}$, se considera un oxidante no selectivo y muy potente capaz de destruir a la mayoría de contaminantes orgánicos, inorgánicos y organometálicos hasta su completa mineralización a CO_2 , agua e iones inorgánicos (Martín De Vidales, 2015), logrando así una reducción de DQO, COT y toxicidad en las aguas residuales tratadas. Por lo tanto los procesos de oxidación avanzada están considerados como la “mejor técnica disponible” para la depuración compuestos recalcitrantes, tóxicos, y contaminantes solubles no biodegradables (Kapałka et al., 2009; Sirés et al., 2014; Urtiaga et al., 2014).

Recientes progresos en el tratamiento de efluentes ha permitido desarrollar técnicas electroquímicas, las cuales ofrecen una alternativa atractiva y un proceso ambientalmente amigable para tratar sistemas acuosos que contienen compuestos orgánicos refractarios y emergentes. En estos procesos los contaminantes pueden ser principalmente destruidos por la acción de los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) electrogenerados en el ánodo [ecuación 1].



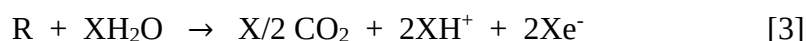
Por lo tanto, los procesos son llamados Procesos Avanzados de Oxidación Electroquímica o AEOPs (por sus siglas en inglés). Y son probablemente la herramienta más adecuada en el tratamiento de efluentes acuosos, en la actualidad. Los AEOPs algunas veces no requieren de la adición de reactivos químicos y de hecho los electrones son los únicos reactivos para llevar a cabo el tratamiento (Subba Rao y Venkatarangaiah, 2014).

1.8 Oxidación electroquímica u oxidación anódica.

La oxidación anódica es un método AEOP que implican una electrólisis y en los últimos años se ha estudiado en gran medida a partir de ánodos de grafito, Pt, PbO_2 , TiO_2 , SnO_2 y en años recientes a través de ánodos de Diamante Dopado con Boro (BDD).

La oxidación anódica como tratamiento resulta ser un método innovador, eficiente, económico, basado en la degradación oxidativa de los compuestos químicos, incluyendo recientemente productos farmacéuticos en el agua residual a través de reacciones anódicas, donde la oxidación de los compuestos presentes se lleva a cabo en el ánodo y su reducción en el cátodo.

La electrooxidación es una reacción mediada y se produce a través de la transferencia de átomos de oxígeno a partir del agua y se lleva a cabo la oxidación de los contaminantes orgánicos. El proceso general de transferencia anódica del oxígeno puede ser representado por la reacción de la ecuación [2], donde R es un compuesto orgánico y RO_x es el producto de oxidación. Por otro lado, R puede ser mineralizado, de acuerdo a la ecuación [3]; conocida como reacción de combustión.



Los compuestos orgánicos en el agua residual son convertidos en moléculas sencillas de bajo peso molecular y/o completamente incineradas a CO₂ y H₂O por la oxidación electroquímica (Comninellis, 1994). La morfología y composición del recubrimiento de óxido metálico, naturaleza de las moléculas contaminantes, y la matriz de agua residual influyen en el mecanismo de oxidación de los compuestos orgánicos y por lo tanto de los productos (Martínez-Huitle y Ferro, 2006).

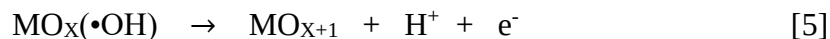
La oxidación de los compuestos orgánicos procede de la siguiente manera:

- Por intercambio directo de electrones con el ánodo (oxidación directa)
- Y por las especies activas formadas durante la electrólisis (oxidación indirecta).

El intercambio directo de electrones entre el ánodo y las moléculas orgánicas en la interface solución-electrodo es referido como “oxidación directa”. Esta reacción es viable a potenciales muy por debajo del sobrepotencial de oxígeno (Subba Rao y Venkatarangaiah, 2014). Pero la superficie del ánodo sufre gradualmente pasivación debido a la adsorción de moléculas orgánicas (Panizza y Cerisola 2009).

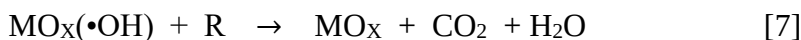
Un modelo teórico para el mecanismo de oxidación de compuestos orgánicos sobre ánodos de óxido metálico fue propuesto por Comninellis (1994), y ha sido aceptado por la comunidad científica. Durante la electrólisis, los radicales hidroxilo (•OH) se generan en la superficie del ánodo por descarga de agua (oxidación de agua) a potenciales anódicos elevados (Panizza y

Cerisola, 2009; Watts et al., 2008). Estos radicales $\bullet\text{OH}$ se adsorben física (ecuación 4) o químicamente (ecuación 5) en el ánodo de óxido metálico (MO_x).

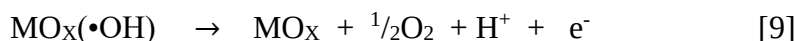


Dando como resultado de una fuerte interacción entre el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) con el metal anódico y cuando hay disponibilidad de un estado de oxidación más alto para el metal anódico, se permite la formación de MO_{x+1} (Martínez-Huitle y Ferro 2006). Los electrodos que pueden sufrir tal interacción se denominan "activos" (carbón, grafito, IrO_2 , RuO_2 , platino) (Panizza y Cerisola 2009). Los ánodos "no activos" (SnO_2 , PbO_2 y diamante dopado con boro (DDB) sólo actúan como sumidero de electrones inertes para la eliminación de los compuestos orgánicos, sin proporcionar ningún sitio de adsorción (Comninellis 1994; Özer et al., 1995).

El oxígeno quimisorbido en $\text{MO}_{x+1}/\text{MO}_x$ actúa como un sitio activo para la oxidación selectiva de los compuestos orgánicos (ecuación 6), mientras que los radicales $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos incineran completamente los compuestos orgánicos en CO_2 y H_2O (ecuaciones 7 y 8) (Comninellis, 1994).



La reacción de evolución de oxígeno (ecuaciones 9 y 10) siempre compite con la reacción de oxidación de orgánicos



La Figura 2 se refiere al diagrama esquemático de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre los ánodos de óxidos metálicos.

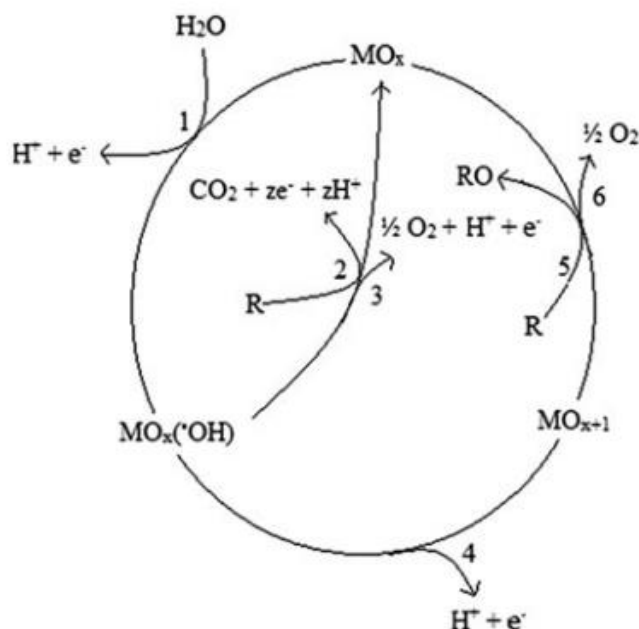
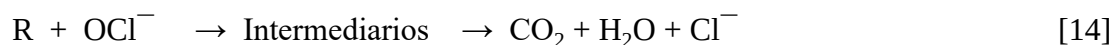


Figura 2. Oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre ánodos de óxido metálico MO_x . 1) Descarga de agua. 2) Oxidación de R (molécula orgánica). 3 y 6) Evolución de O_2 4) Mayor formación de óxido. 5) Conversión de R a RO, Comninellis (1994).

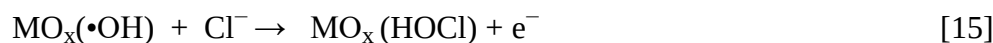
1.9 Oxidación por oxidantes generados electroquímicamente.

En la electrólisis, son generadas especies por la descarga de agua (radicales hidroxilo, peróxido de hidrógeno, ozono) los cuales reaccionan consigo mismo o con los electrolitos para producir oxidantes activos. Estos oxidantes son utilizados en la oxidación de compuestos orgánicos y este tipo de oxidación se denomina “oxidación indirecta” (Jüttner et al., 2000; Li et al., 2009; Martínez-Huitle & Ferro, 2006; Scialdone, 2009; Scialdone et al., 2009a).

Diferentes electrolitos podrían encontrarse en un efluente industrial. Las sales de cloruros son las más comunes. Se ha observado que la presencia de iones cloruros (Cl^-) en el agua residual incrementa la eficiencia de remoción de compuestos orgánicos (Comninellis, 1994; Scialdone et al. 2009a). Las especies de cloro activo generadas electroquímicamente oxidan a los orgánicos de acuerdo a las ecuaciones 11 – 14 (Jüttner et al., 2000; Martínez-Huitle and Ferro 2006; Panizza et al., 2000; Scialdone et al., 2009a).

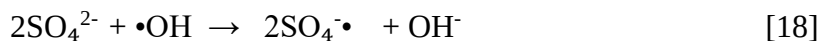


El equilibrio en la ecuación 13 es dependiente del pH. El HOCl predomina en el intervalo de 3- 8 y el OCl^- predomina arriba de pH 8 (Fornazari et al., 2012; Malpass et al., 2012). La oxidación de compuestos orgánicos por HOCl es favorable a pH casi neutro. El acoplamiento Cl_2/Cl^- y HOCl/Cl_2 también oxidan a los compuestos orgánicos completamente (Fornazari et al., 2012; Song et al., 2010b). Las reacciones electroquímicas en la superficie del ánodo que implican iones cloruro se dan en las ecuaciones 15 y 16 (Scialdone et al., 2009b):



$\text{MO}_x(\text{HOCl})$ media la oxidación no selectiva y por lo tanto, provee una eliminación de carbono orgánico total (COT) (Fornazari et al., 2012). Sin embargo, la presencia de iones cloruro están asociadas con las siguientes desventajas: la formación de organohalogenados adsorbibles (AOXs) (Malpass et al., 2012) y la generación de OCl^- . Los AOX son tóxicos y recalcitrantes a la degradación, y el ClO^- reduce la vida útil de los ánodos de óxidos metálicos (Costa et al., 2010). Otros electrolitos como ClO_4^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , y Br^- han sido probados para el proceso de degradación electroquímica (Fornazari et al., 2012; Gaber et al., 2013). Pero la eficiencia de degradación utilizando estos electrolitos no fue mejor que la alcanzada en presencia del ion Cl^- . También el peroxidisulfato (ecuaciones 17 - 19) es un poderoso agente oxidante y tan eficaz como el radical hidroxilo (Zhang et al., 2017; Malpass et al., 2012). Es posible una excelente degradación de compuestos orgánicos en presencia de iones sulfato, siempre que el electrodo y la matriz del efluente residual favorezcan la formación de radicales sulfato o de ion peroxidisulfato

(Brillas et al., 2009). Sin embargo, la eliminación de DQO/COT no solo depende del electrodo y el electrolito, sino también de los compuestos orgánicos (Marugán et al., 2007).



Sires (2012), realizó una revisión general sobre las aplicaciones de tecnologías electroquímicas en la eliminación de residuos farmacéuticos tanto de aguas sintéticas como de efluentes residuales reales del sector farmacéutico. Se han realizado grandes esfuerzos para estudiar el tratamiento electroquímico en aguas sintéticas, mientras que en aguas reales solo se cuenta con el 23% de publicaciones científicas.

1.10 Ánodos BDD

En un sistema electroquímico un factor determinante para la remoción eficiente de contaminantes es el material anódico (Yun-Hai et al., 2012). Son numerosos los estudios realizados en los últimos años para determinar el comportamiento del electrodo BDD en el tratamiento de aguas residuales (He et al., 2015).

El ánodo BDD reconocido como el ánodo altamente eficiente para la degradación oxidativa de los contaminantes orgánicos en los últimos años ha adquirido mucha atención. Los contaminantes son oxidados por la reacción con radicales hidroxilos formados por la oxidación del agua (Chaplin et al., 2013) y han surgido como una respuesta prometedora para solucionar el problema ambiental generado por la descarga de efluentes contaminados por la industria farmacéutica (Domínguez et al., 2012).

La capacidad del BDD para mineralizar una amplia gama de compuestos orgánicos recalcitrantes (ácidos carboxílicos, ácido benzoico, cianuros, herbicidas, cresoles, fármacos, naftol, compuestos fenólicos, tensoactivos, poliacrilatos, nitrógeno amoniacal, etc.) y aguas residuales reales han sido detallados por Panizza y Cerisola (2009) y Anglada et al., (2009).

La adsorción del radical hidroxilo es muy débil en la superficie del ánodo BDD. La ventana de potencial entre la reacción de evolución de oxígeno (2.2 - 2.6 V) y la reacción de evolución del hidrógeno es amplia (> 3 V) (Brillas et al 2009, Koparal y otros 2007, Martínez-Huitle y Ferro 2006, Panizza y Cerisola 2008), alto sobrepotencial para la evolución del oxígeno (1,3 V), posee una alta estabilidad anódica y resistencia a las impurezas, en comparación con el ánodo de platino (0,3 V). Además los BDD ofrecen interesantes posibilidades como material de electrodo para sistemas electroquímicos que incluyen (i) extrema dureza, (ii) resistencia a la corrosión, (iii) transparencia óptica (iv) resistencia al calor y a la radiación, (v) una alta conductividad térmica (Chen, 2004).

En los últimos años, varios grupos científicos han investigado la aplicación de BDD en aguas residuales reales y sintéticas, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Eficiencia del ánodo BDD en aguas residuales y sintéticas

CÁTODO	EFLUENTE	TIEMPO DE CONTACTO	% DE REMOCIÓN	FUENTE
Acero Inoxidable (AISI 304)	Planta de la industria farmacéutica en Ciudad Real (España)	77 min	99%	(Domínguez et al., 2011)
Placa de Silicio (p-silicio)	Anti inflamatorio ketoprofeno en disolución acuosa	1020 min	100%	(Murugananthan et al., 2010)
Placa de Silicio (p-silicio)	Naproxeno solución inicial ($2,11 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹)	-----	100%	(González, Domínguez, Palo, & Sánchez-Martín, 2010)
Hierro	Efluente de aguas residuales localizada al final del parque industrial Toluca-Lerma, México	120 min	99%	(Linares et al., 2011)
Carbono-Teflón	Degradación del antibiótico tetraciclina en medio acuoso	360 min	98%	(Oturán, Wu, Zhang, Sharma, & Oturán, 2013)
Niobio	Degradación de fenol con distintos tipos de electrolitos	360 min	97%	(de Souza & Ruotolo, 2013)
Acero Inoxidable	Aguas sintéticas (propanol, fenol, hidroxibenceno, cloro fenoles, nitro fenol y colorantes) y aguas residuales reales (farmacéuticas, molinos de aceite de oliva, químicas, petroquímicas y de fabricación de la puerta.	Efectivo en aguas sintéticas y reales.		(Rodrigo, Cañizares, Sánchez-Carretero, & Sáez, 2010)
Acero Inoxidable	Ibuprofeno en solución acuosa	360 min	92%	(Ciríaco et al, 2009)

CAPÍTULO II

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo general

Estudiar la eficiencia del ánodo de BDD para la degradación y mineralización de los contaminantes orgánicos y persistentes (emergentes) presentes en el efluente de la industria farmacéutica.

Objetivos particulares

- Caracterización fisicoquímica del efluente residual farmacéutico
- Caracterización electroquímica de los electrodos en barra y malla de DDB.
- Degradación de contaminantes del efluente industrial farmacéutico por medio de electrólisis usando un ánodo de BDD.
- Optimización del proceso de oxidación electroquímica de agua residual de la industria farmacéutica usando un ánodo DDB mediante diseño experimental.
- Evaluación del tratamiento electroquímico mediante la DQO, COT y Cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas.

HIPÓTESIS

El proceso de oxidación electroquímica del agua residual una industria farmacéutica usando el ánodo de diamante dopado con boro (BDD) es capaz de mineralizar los contaminantes presentes en el efluente de la industria farmacéutica.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se describe los métodos de análisis, los equipos, el material y la metodología que se empleó para realizar los experimentos de la presente tesis de maestría.

La metodología aplicada consistió de seis etapas: a) Muestreo del efluente residual de la industria farmacéutica, b) Caracterización fisicoquímica del efluente, c) Caracterización del electrodo BDD, d) Tratamiento electroquímico del efluente, e) Diseño experimental para optimizar el proceso, f) Caracterización fisicoquímica y por CG/MS del efluente tratado.

3.1 Muestreo del efluente residual de la industria farmacéutica

El muestreo del efluente de la industria farmacéutica se llevó a cabo el día y la hora programa por parte de la empresa, ubicada dentro del municipio de la ciudad de Puebla de Zaragoza México. La muestra fue recolectada a una profundidad de 1.7 m, directamente del tubo de descarga del efluente residual, el cual proviene del proceso de producción de fármacos (Figura 3).



Figura 3. Muestra del efluente de la industria farmacéutica

Antes de tomar la muestra, el recipiente para muestreo (vaso de precipitados de polietileno de 1000 mL) y el contenedor (garrafón de polietileno de 20 L de capacidad) se enjuagaron en repetidas ocasiones para evitar interferencias.

El contenedor del agua residual fue cerrado herméticamente para evitar el derrame de la muestra y previamente etiquetado, se trasladó directamente al laboratorio y se almacenó a una temperatura de 4 °C. Esta operación se realizó por duplicado para obtener un total de muestra de 40 L. Este

procedimiento se siguió bajo la NMX-AA-3-1980 NORMA MEXICANA "AGUAS RESIDUALES.- MUESTREO" y el reglamento de seguridad interno de la empresa.

3.2 Caracterización fisicoquímica del efluente residual

El efluente residual de la industria farmacéutica fue caracterizado por medio de los siguientes parámetros fisicoquímicos: demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), sólidos disueltos totales (SDT), oxígeno disuelto (OD), conductividad, temperatura, pH, color, turbidez y contenido de nitratos.

pH. El pH se determinó de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-AA-008-AA-2011. Análisis de agua – determinación del pH – método de prueba.

Conductividad Eléctrica. La conductividad eléctrica se determinó de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-AA-093-SCFI-2000 análisis de agua - determinación de la Conductividad electrolítica - método de prueba.

Sólidos Disueltos Totales (SDT). Se determinó por medio de un equipo Condustronic PC16. Previamente el equipo fue calibrado con una solución estándar 442, (40% Na₂SO₄, 40% NaHCO₃, 20% NaCl disuelto en 100mL de agua bidestilada).

Oxígeno Disuelto (OD). Se realizó utilizando el equipo HANNA modelo HI9146.

Color. Se obtuvo con base en los métodos de análisis del manual SPECTROQUANT Fotómetro SQ 118 (método No. 149).

Turbidez. Se obtuvo con base al método de análisis del manual SPECTROQUANT Fotómetro SQ 118 (método No. 113).

Nitrógeno Total. El nitrógeno total se determinó de acuerdo al método de análisis del manual SPECTROQUANT Fotómetro SQ 118 marca MERCK en el intervalo de 0.5 a 19 mg/L NO₃ de nitratos (método No. 123).

Demanda Química de Oxígeno (DQO). Se obtuvo con base en los métodos de análisis del manual SPECTROQUANT Fotómetro SQ 118 (método No. 112).

La DQO es un requisito indispensable para la caracterización del agua. Para la determinación de la DQO se utilizaron tubos de ensayo que contienen una concentración específica de los reactivos necesarios para oxidar la materia orgánica presente en la muestra marca Merck Germany, en un intervalo de 300 a 3.000 mg/L de DQO. La técnica consistió en agregar un volumen conocido de

agua tratada o sin tratamiento a los tubos de ensayo. Posteriormente, el proceso de digestión de las muestras se realizó en un Thermoreactor TR 300, marca Merck, durante 120 minutos a 148 °C. Las muestras se dejaron enfriar y se realizó su medición en un fotómetro marca Merck, modelo SQ 118 (Figura 4).



Figura 4. Equipo multiparamétrico MERCK SQ 118

Carbono Orgánico Total (COT). La medida de Carbono Orgánico Total (COT) se llevó a cabo en un analizador de carbono orgánico total TOC–L, marca SHIMADZU (Figura 5).

El Carbono Orgánico Total (COT) es una medida más rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico, ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni mide otros enlaces orgánicos, como nitrógeno e hidrógeno o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda química de oxígeno. El método se basa en una oxidación catalítica de materia orgánica a 680 °C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO₂. Este dióxido de carbono se transporta empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). De esta forma se calcula el carbono total (TC). El Carbono Inorgánico (IC), contempla básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra, proceso en el que se forma CO₂ y el cual es analizado por el NDIR. Unidad de análisis químico (UAQ, 2017).

El TOC se puede establecer por diferencia de los anteriores (TC-IC). Antes de realizar las mediciones de COT, se prepararon dos curvas de calibración que requiere el software del equipo, una para carbono orgánico y la otra para la determinación de carbono inorgánico. En este caso se emplearon curvas de calibración de 150 ppm. Para la curva de carbono orgánico se utilizó biftalato de potasio (KHP) y para la curva de carbono inorgánico se utilizó carbonato de sodio (Na_2CO_3) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Posteriormente se procedió a la lectura de las curvas de calibración y por último se realizó la medición de las muestras del efluente farmacéutico tratado.



Figura 5. Analizador de carbono orgánico total TOC–L, marca SHIMADZU.

3.3 Electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD)

El electrodo de BDD en barra fabricado sobre un sustrato de Niobio, nivel de dopaje de 800 ppm tipo “p” y un espesor policristalino de 4.5 a 5 micrómetros y área geométrica de 2 cm^2 fue determinada por la siguiente ecuación:

$$A_{\text{total}} = 2\pi r \cdot h + \pi r^2$$

El electrodo de malla BDD (Figura 6), sobre sustrato de Niobio, dopaje de 2500 ppm tipo “p” y un espesor policristalino de 4.5 a 5 micrómetros y área de malla: 32 cm^2 calculada por un software Image Measurement. Los electrodos BDD (barra 2.5 cm^2 y malla 34 cm^2): usados en este trabajo proveniente de NeoCoat®.

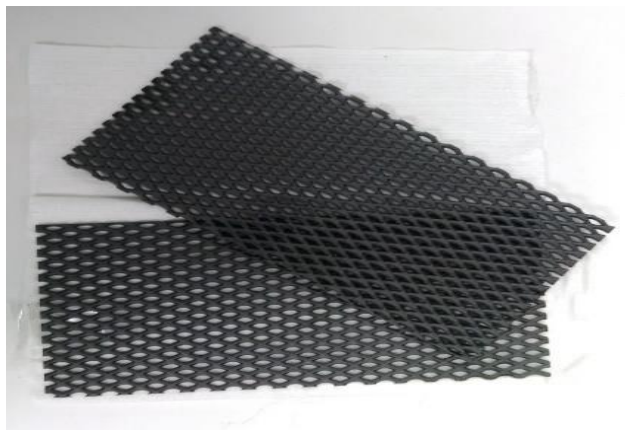


Figura 6. Electrodo de malla BDD

3.4 Caracterización electroquímica de los ánodos de barra y malla BDD.

Los electrodos BDD en forma de barra y malla fueron caracterizados por voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M y Na_2SO_4 0.5 M, usando una celda electroquímica con tres electrodos: BDD como electrodo de trabajo, una barra de grafito (grado espectroscópico) como electrodo auxiliar y sulfato mercurioso (EMS) [$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 (sat.)] como electrodo de referencia. Todas las soluciones acuosas fueron preparadas utilizando agua ultrapura ($18.5 \text{ M}\Omega\text{cm}$).

En la Figura 7 se muestra la celda electroquímica y los electrodos empleados para la caracterización de los electrodos de BDD.

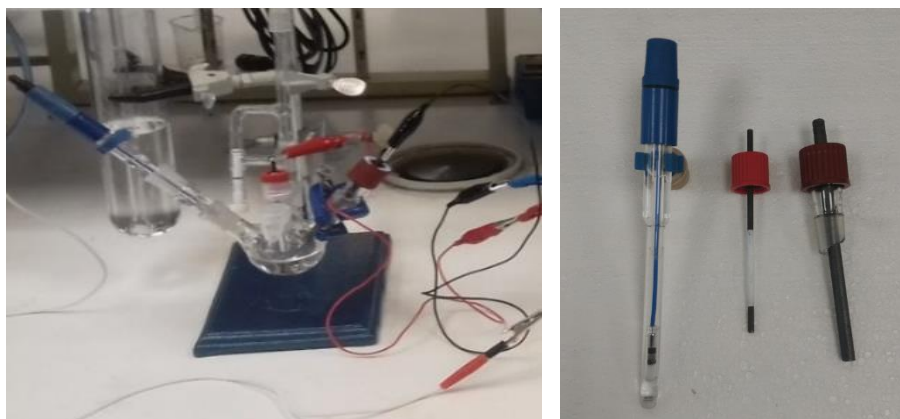


Figura 7. Celda electroquímica empleada para caracterización de los electrodos DDB.

Para la voltametría del electrodo fresco (barra y malla) se realizó en 2 ciclos, en sentido anódico a una velocidad de barrido de 50 mV/s , en un intervalo de potencial de 2 a -0.2 V .

En la voltametría del electrodo en diferentes electrolitos 0.5M H₂SO₄ (pH 2) y 0.5M Na₂SO₄ a diferente pH (3-10) se empleó un solo ciclo en sentido anódico, en un intervalo de potencia de 2.2 a -1.5 V a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

3.5 Tratamiento electroquímico del efluente farmacéutico

La oxidación electroquímica del agua residual se realizó mediante una electrólisis a corriente controlada y en función del tiempo de electrólisis, electrolito soporte y pH de la solución.

Previamente a los experimentos de electrooxidación, el electrodo de malla BDD fue sometido a polarización anódica en H₂SO₄ 0.5 M o Na₂SO₄ 0.5M (marca J.T. Baker) durante 15 min aplicando 10 mA/cm², en diferente tiempo (5-30) min y distintos valores de pH (3-10), con la finalidad de limpiar la superficie del electrodo y obtener resultados reproducibles (Montilla-Jiménez, 2003; Chaplin et al., 2013).

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron usando una celda electroquímica en vidrio KIMAX® con capacidad de 100 mL. En estos experimentos el cátodo consistió de una placa de acero inoxidable 304 y un electrodo de malla BDD como ánodo. Ambos electrodos fueron separados por una junta de teflón de 3.2mm. Como electrolito soporte se adiciono Na₂SO₄ 0.5M o NaCl 0.5M, con agitación continua a 9 rpm. Los experimentos electroquímicos se controlaron usando un potenciostato/galvanostato BioLogic SP-300 acoplado a una PC que utilizó un software Ec-Lab V10.38, según la Figura 8.

El efecto de oxidación electroquímica en el agua residual fue evaluado por medidas de la DQO y COT y Cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (CG/MS).

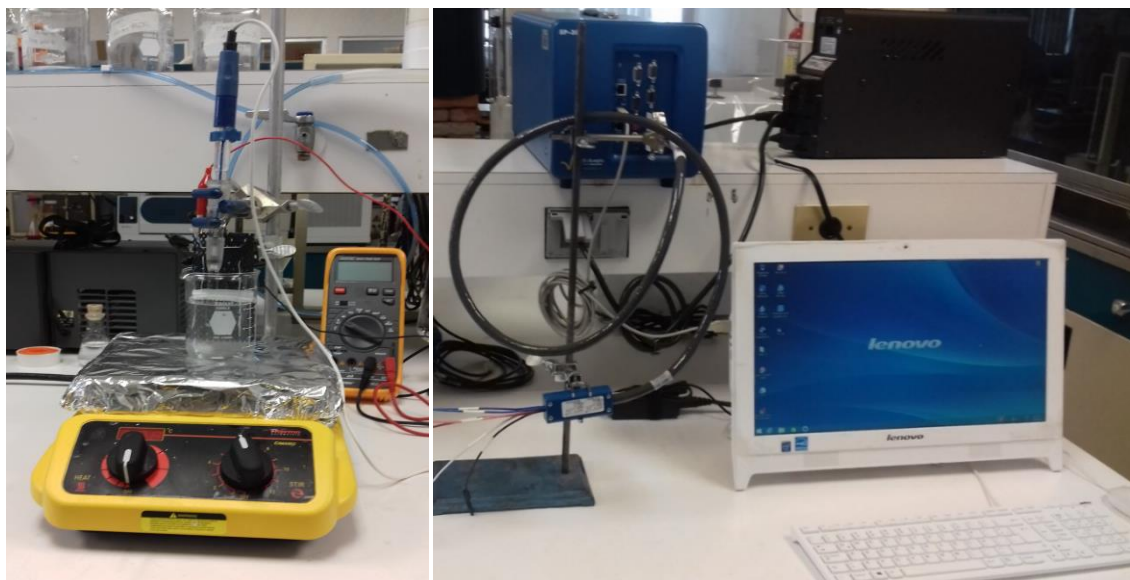


Figura 8. Sistema electroquímico para el tratamiento del efluente residual industrial

3.6 Diseño factorial

Con el propósito de evaluar las variables más significativas o las condiciones óptimas de electrólisis del agua residual de la industria farmacéutica en el proceso de oxidación electroquímica se realizó un diseño experimental de tipo factorial en base a tres variables fundamentales: densidad de corriente, tipo de electrolito y pH inicial de la solución. El tratamiento factorial $2 \times 2 \times 3$ totalmente aleatorio conduce a 46 pruebas preliminares considerando 4 réplicas para cada una de las 12 combinaciones. El análisis de varianza ANOVA y la predicción de condiciones óptimas para la remoción de la DQO y COT se realizaron usando el software MiniTab versión 17. Las variables experimentales y los niveles de tratamiento se muestran en la en la Tabla 7.

Tabla 7. Variables experimentales y niveles de tratamiento del diseño factorial

Nivel de Tratamiento	Tipo de electrolito	Densidad de Corriente mA/cm ²	pH
1	Na ₂ SO ₄	5	3
2	NaCl	10	7
3			10

3.7 Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (GC/MS)

La Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS), por sus siglas en inglés) es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles. La separación de dichas sustancias depende de la diferente distribución de las sustancias estudiadas entre las fases móvil y estacionaria que conforman el sistema. Una vez separadas las sustancias son fragmentadas y analizadas en función de su patrón de fragmentación, el cual puede ser comparado con información contenida en una base de datos de espectros de masas para su identificación preliminar. La identificación definitiva, así como la cuantificación de cada sustancia debe hacerse mediante el empleo de sustancia de referencia.

Se analizaron 16 muestras por GC/MS, la muestra del efluente farmacéutico sin tratamiento (1 muestra) y las obtenidas en condiciones óptimas por el proceso de oxidación electroquímica en diferentes tiempos de electrólisis (15 muestras).

Se utilizó un Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 7890B GC System equipado con un inyector split/splitless y una columna capilar DB-5 MS-Agilent Technologies (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), la cual soporta una temperatura de hasta 350 °C. Programa de temperatura utilizado: 50 °C iniciales durante 1 min, incrementando la temperatura cada 20 °C/min hasta llegar a 125 °C, se aumentó posteriormente a 260°C a 10 °C/min y por último se aumentó a 360°C cada 10 °C/min, manteniendo la temperatura final durante 3 min. El gas acarreador fue He con flujo de 1 mL/min.

El cromatógrafo está acoplado a un detector selectivo de masas Agilent Technologies 5977A84SD y un software MSD ChemStation F.01.01.2317 copyright® Agilent Technologies. Temperatura de la línea de transferencia 280°C, fuente ionización 230 °C, analizador (cuadrupolar) 150 °C y detector de 75 °C (Figura 9). Los análisis se realizaron por impacto electrónico (70 eV). Se utilizó el modo de barrido total del espectro (SCAN) de 50 a 16 - 500 m/z a 1.5 scan.s⁻¹ para la identificación y el selectivo de iones (SIM) para la cuantificación de compuestos.

El GC/MS se encuentra ubicado en el Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA), en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) en el Estado de San Luis Potosí.

Para iniciar el desarrollo del método analítico se procedió a realizar extracciones líquido-líquido de las muestras o efluentes farmacéuticos utilizando n-hexano al 95%. La extracción se llevó a cabo transfiriendo 2.0 mL de analito y 2.0 mL de hexano en un tubo de ensaye de polietileno con cierre hermético. El tubo se colocó en una centrifuga a 2000 rpm durante 2 minutos. La fase de n-hexano se transfirió a un tubo de ensaye limpio y el proceso se repitió 3 veces obteniendo una muestra concentrada de 6 mL. La muestra concentrada fue colocada en un vial y posteriormente fue inyectando una muestra de 0.2 μ L de manera manual utilizando una microjeringa Agilent Technologies, en el CG/MS.

También se realizaron extracciones líquido-líquido a las muestras con etanol al 95%, siguiendo exactamente el mismo procedimiento anteriormente descrito.



Figura 9. Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del agua residual de la industria farmacéutica

El agua residual de la industria farmacéutica se caracterizó por mediciones de pH, DQO, COT, conductividad, sólidos suspendidos totales disueltos, color, turbidez, oxígeno disuelto y contenido de nitratos.

La Tabla 8 muestra los valores obtenidos de los diferentes parámetros. Los valores obtenidos comparados con los valores límites máximos permisibles de las NOM's mexicanas nos permite conocer el nivel de contaminación del efluente a partir de la industria farmacéutica

Tabla 8. Caracterización fisicoquímica del agua residual de la industria farmacéutica

Parámetros	Valor	Límite máximo permisible	Referencia
pH	10.67	5.5 – 10	NOM-002-SEMARNAT-1996
COT (mg/L)	399.6	---	---
DQO (mg/L)	1359	40	CONAGUA, 2016
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	1111	---	---
SDT (mg/L)	545	1000	NOM-127-SSA1-1994
OD (mg/L)	5.64	---	---
Color (1/m)	14	20	NOM-127-SSA1-1994
Turbidez (UNF)	25	5	NOM-127-SSA1-1994
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	21	40	NOM-002-SEMARNAT-1996
Nitratos (mg/L)	1.1	10	NOM-127-SSA1-1994

Los resultados de la caracterización del agua residual confirman que los parámetros fisicoquímicos están por arriba de los límites máximos establecidos por la norma oficial mexicana, NOM-002-SEMARNAT-1996, con excepción de los valores de oxígeno disuelto y nitratos. El valor de la DQO indica un alto contenido de compuestos orgánicos oxidables. De acuerdo a los criterios establecidos por el organismo regulador CONAGUA en México (2016), las aguas residuales con un valor de $\geq$ a 40 mg/L de la DQO se clasifican en la categoría de aguas contaminadas y fuertemente contaminadas con valores promedio superiores a los 200 mg/L. Por tanto, el agua residual de la industria farmacéutica con un valor de 1359 mg/L se considera en la categoría de fuertemente contaminada.

Para el caso de oxígeno disuelto y conductividad eléctrica son considerados indicadores de la calidad de agua, y a pesar de que se cuenta con normas oficiales para su determinación, no se incluyen límites máximos permisibles para estos parámetros. Se ha reportado que valores menores de 2 mg/L de OD para la vida acuática, pueden producir efectos nocivos en determinadas especies. Se considera agua de mala calidad de 0 – 4 mg/L y es aceptable entre los valores 4.1 – 7.9 mg/L y de buen calidad de 8 – 12 mg/L (CIMCOOL, 2015). El análisis del carbono orgánico total (COT) es un parámetro que también se usa como indicador en la calidad de agua y nos permite determinar el grado de mineralización al inicio y final de la reacción para las mejores condiciones de degradación (Oturán et al., 2013)

La literatura notifica diferentes valores en los parámetros de caracterización fisicoquímica de efluentes reales farmacéuticos (Domínguez et al., 2011; Sun, 2011; Vidales et al., 2015; Singh et al., 2014). Pero las características fisicoquímicas del efluente dependerán del tipo de proceso y producción de la empresa farmacéutica.

4.2 Caracterización electroquímica de electrodos BDD.

La Figura 10 muestra el voltamperograma de un electrodo BDD fresco en H_2SO_4 0.5 M en el intervalo de potencial de -0.2 a 2.2 V/Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ (sat.).

En el primer ciclo, surge un pico anódico en 1.7 V y un incremento brusco en corriente en el límite superior de potencial, estos procesos son asociados con la oxidación de carbono (sp^2), no integrado a la red de diamante y que actúa como contaminante en la superficie del BDD, y el incremento brusco en corriente anódica en el límite superior de potencial está asociada con la reacción de evolución de oxígeno (REO). En el segundo barrido de potencial desaparece el pico anódico indicando la ausencia de carbono (sp^2) y solo se observa la corriente asociada a REO. Este comportamiento voltamperométrico es característico de un electrodo BDD fresco [Chaplin et al., 2013; Yin et al., 2016).

La Figura 11 muestra los voltamperogramas de BDD en diferentes medios electrolíticos (H_2SO_4 0.5M y Na_2SO_4 0.5 M) bajo diferentes condiciones de pH y en el intervalo de potencial de -1.5 a 2.2. V/Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ (sat.) (ESM).

El comportamiento i-E es prácticamente similar en las diferentes condiciones: en el intervalo de potencial de -1.5 a 2.2 V se distinguen los procesos farádicos de la reacción de evolución de oxígeno hacia el límite superior de potencial y la reacción de evolución de hidrógeno hacia el límite inferior de potencial, ambos procesos están separados por una amplia región de potencial de corriente no farádica, característica de un electrodo BDD. El comportamiento i-E de los electrodos BDD es consistente con lo reportado por otros autores bajo las mismas condiciones experimentales (He et al., 2015; Núñez Segurado, 2009; Yin et al., 2016).

Los voltamperogramas BDD en Na_2SO_4 0.5 M a diferentes valores de pH (3-10) son prácticamente independientes del pH de la solución, sin embargo, en H_2SO_4 0.5 M y pH 2.0 las corrientes asociadas a las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno presentan mayor intensidad, indicando que el medio ácido favorece tales procesos. El potencial de inicio de la REO muestra un desplazamiento más positivo en medios ácidos que en medio neutro o alcalino.

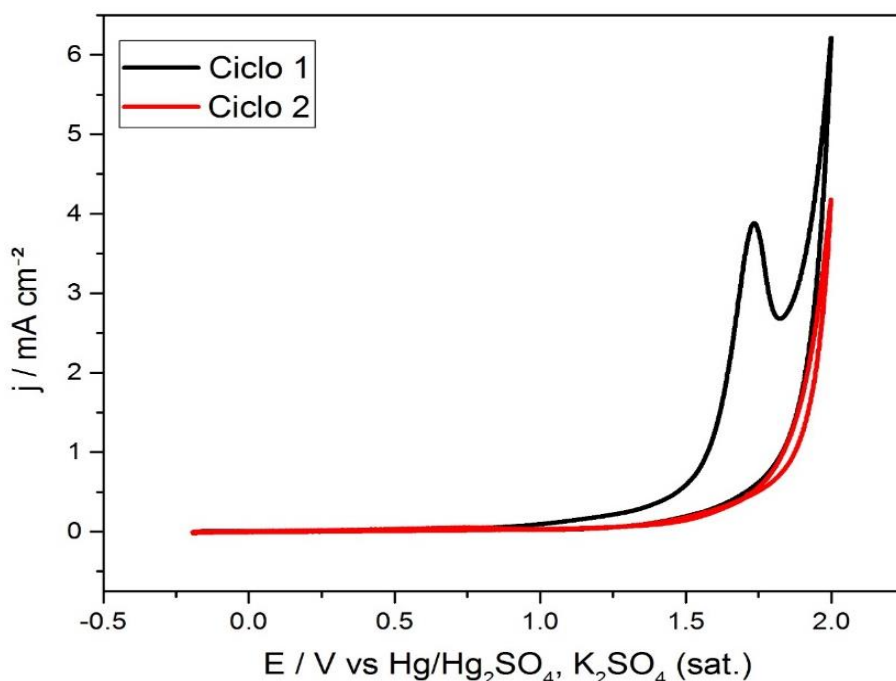


Figura 10. Voltamperogramas del electrodo BDD fresco en H_2SO_4 0.5M, velocidad de barrido de potencial $v = 50 \text{ mV/s}$

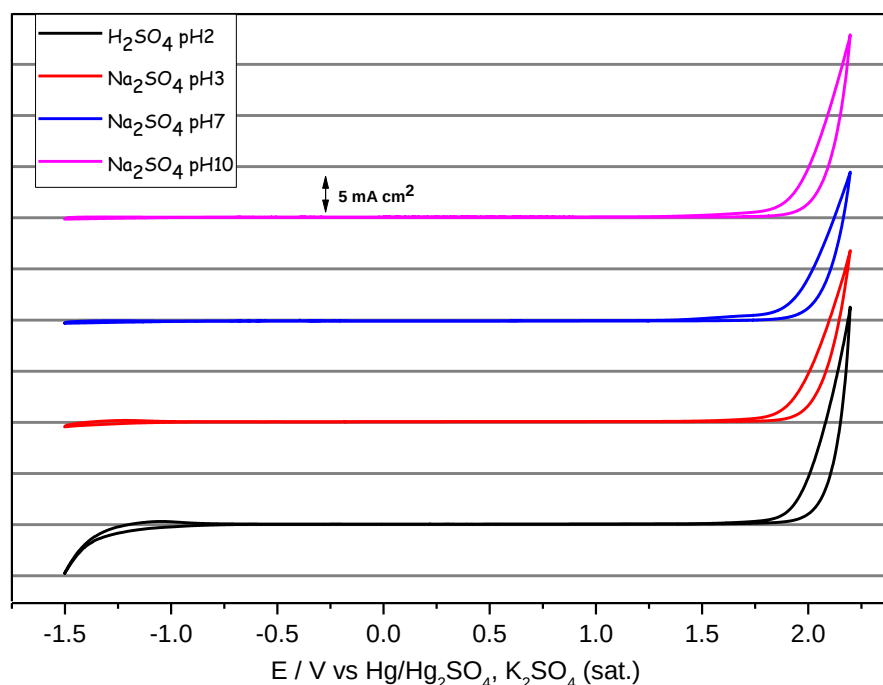


Figura 11. Voltamperogramas del electrodo BDD en H_2SO_4 0.5 M (pH 2) y Na_2SO_4 0.5M a diferentes condiciones de pH (3-10); $v = 50\text{mV/s}$

4.3 Caracterización del electrodo BDD por anodizado

En la Figura 12, se muestra los voltamperogramas de BDD en el electrolito de H_2SO_4 0.5M a un pH de 2 en diferentes tiempos de anodizado (0-30 min), en el intervalo de potencial de -1.5 a 2.2. V/Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ (sat.).

Es evidente que al realizarle el pre-tratamiento anódico en los diferentes tiempos, las corrientes asociadas a las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno presentan mayor intensidad. El pretratamiento anódico nos permite limpiar la superficie del electrodo y asegurar obtener datos reproducibles en el tratamiento de electrooxidación (Núñez, 2009).

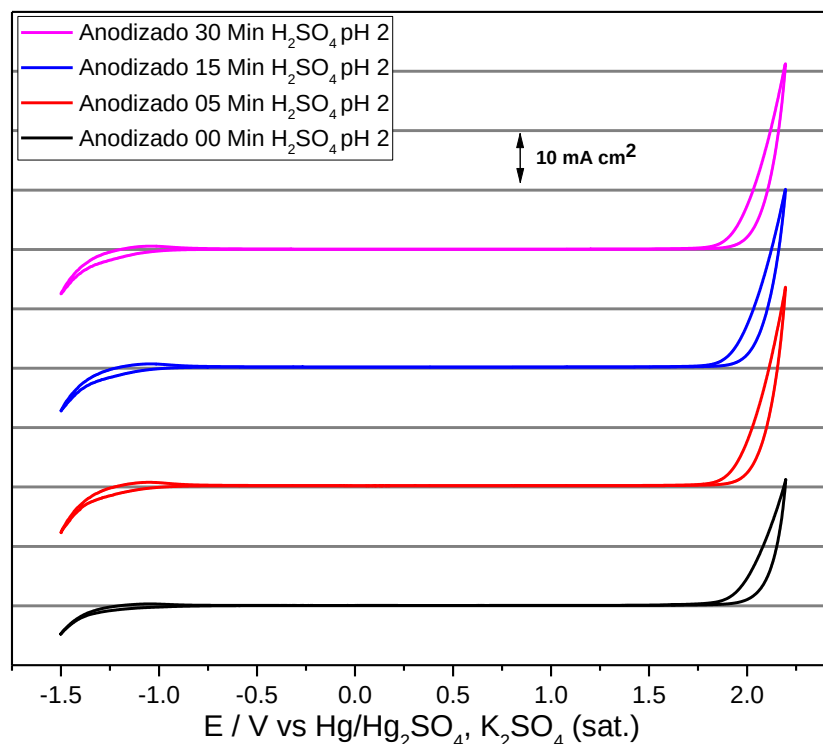


Figura 12. Voltametría cíclica del electrodo de DDB después del pretratamiento de anodizado de 10 mA/cm² en solución H₂SO₄ 0.5M pH 2, en tiempo de 0 a 30 min a un barrido de 50 mV/s

4.4 Pruebas preliminares de la oxidación electroquímica del efluente residual.

La Figura 13 muestra el porcentaje de remoción de la DQO (a) y los valores de la DQO (b) del agua residual en función del tiempo de electrólisis. Los experimentos de electrólisis se realizaron a corriente controlada (5 mA/cm²) en H₂SO₄ 0.5M (pH 2) y Na₂SO₄ 0.5M a diferentes valores de pH (3-10).

En la Figura 13a se observa que el porcentaje de remoción de la DQO se incrementa con el tiempo de electrólisis y alcanza un valor cercano al 100% con 180 min de electrólisis. El comportamiento observado es prácticamente el mismo bajo las diferentes condiciones de electrolito soporte y pH de la solución. Por tanto, el proceso de electrólisis del agua residual de la industria farmacéutica con el ánodo BDD es capaz de remover la materia orgánica oxidable.

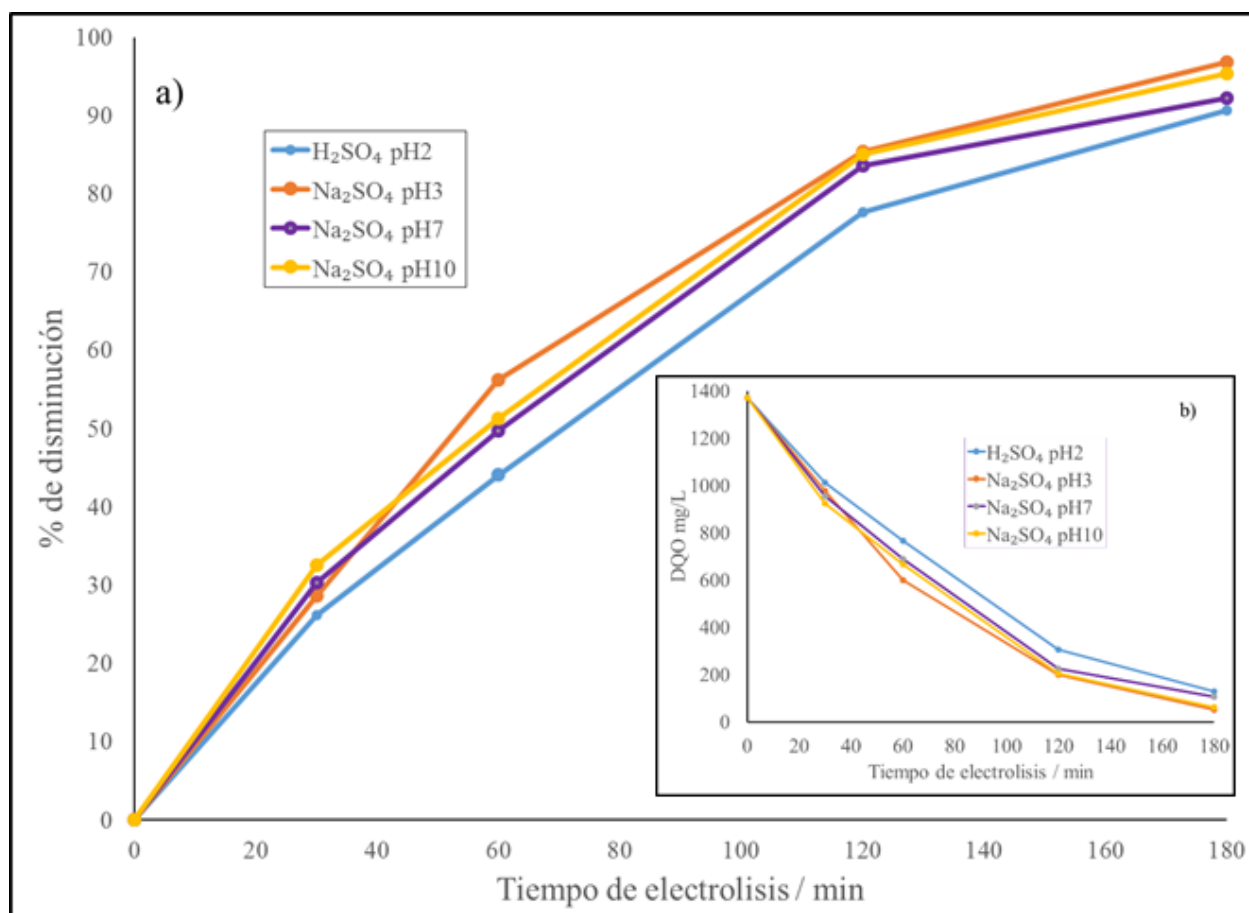


Figura 13. Porcentaje de remoción de la DQO a) y valores de DQO b) en función del tiempo de electrólisis. Densidad de corriente: 5 mA/cm²

En el recuadro se muestra el valor de DQO en función del tiempo de electrólisis. El valor de la DQO es inversamente proporcional al tiempo de electrólisis. Al término de 180 min de electrólisis el valor de DQO baja considerablemente, sin embargo, todavía permanece en un intervalo entre 52 a 129 mg/L de DQO de los tratamientos. Estos valores se encuentran por encima de los valores máximos permisibles por la CONAGUA (2016).

4.5. Diseño experimental

En el presente trabajo se aplicó un diseño factorial para investigar el efecto del pH, densidad de corriente y tipo de electrolito para la degradación de contaminantes en el efluente industrial farmacéutico.

Los valores obtenidos fueron evaluados en términos de porcentaje de remoción de DQO y COT. Los valores asignados a las variables independientes fueron los siguientes: Densidad de corriente: 5 y 10 mA/cm²; tipo de electrolito: H₂SO₄ 0.5 M y Na₂SO₄ 0.5 M y pH: 3 - 10.

La selección de variables conduce a un diseño factorial 2x2x3 generando 12 experimentos. Cuatro repeticiones de cada experimento (48 experimentos en total). El tiempo de electrólisis (120 minutos) fue constante considerando que es el tiempo necesario para observar variaciones significativas en la medición de la remoción de la DQO y COT. La Tabla 9 y Tabla 10 muestran los resultados experimentales obtenidos de cada uno de los tratamientos para el porcentaje de remoción de la DQO y COT.

Tabla 9. Datos experimentales del porcentaje de remoción de la DQO

	Densidad de Corriente mA/cm²							
	5				10			
	Electrolito							
	Na₂SO₄		NaCl		Na₂SO₄		NaCl	
pH								
3	85.56	89.42	28.52	45.30	93.80	94.68	61.34	77.39
	82.13	81.40	45.30	56.24	91.54	90.15	82.49	64.26
7	85.63	85.56	51.13	60.61	94.46	94.97	74.47	74.47
	82.64	80.16	51.86	61.34	91.76	88.18	70.82	57.70
10	88.40	87.24	44.57	56.97	95.19	95.26	79.58	78.12
	81.84	77.39	54.05	62.80	92.78	88.62	86.87	76.66

Tabla 10. Datos experimentales del porcentaje de remoción de COT

pH	Densidad de Corriente mA/cm ²							
	5				10			
	Electrolito							
	Na ₂ SO ₄		NaCl		Na ₂ SO ₄		NaCl	
3	78.97	85.76	13.79	31.01	97.49	93.59	33.43	35.69
	76.35	86.28	27.63	40.67	88.69	87.36	37.04	35.74
7	78.62	79.81	28.68	37.94	97.79	94.46	41.87	44.59
	77.57	75.16	35.54	38.94	89.77	74.65	38.64	41.04
10	75.67	82.29	28.25	27.08	95.22	95.44	18.37	41.29
	76.84	69.39	32.48	37.09	88.10	87.04	42.27	42.77

Se realizó un análisis exploratorio de los tratamientos individuales y de interacción entre los factores (pH, densidad de corriente y tipo de electrolito) considerando como variables de respuesta la remoción de la DQO y COT. El análisis exploratorio del diagrama de caja nos permite visualizar, a través de los cuartiles, la distribución, el grado de asimetría, los valores externos, la posición de la mediana y la dispersión de los datos (Rodríguez Ojeda, 1999). El coeficiente de variación es una calificación que nos ayuda a evaluar la calidad estadística de las estimaciones. Para la muestra se considera que una estimación con un coeficiente de variación: • Hasta del 7%, es precisa; • Entre el 8 y el 14% significa que existe una precisión aceptable; • Entre el 15% y 20% precisión regular y por lo tanto se debe utilizar con precaución Mayor del 20% indica que la estimación es poco precisa y por lo tanto se recomienda utilizarla sólo con fines descriptivos (tendencias no niveles) Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE, 2008). Por ultimo utilizando el software MiniTab 17, se llevó a cabo una prueba de análisis de varianza ANOVA para determinar la significancia de las variables y la interacción de los 3 valores que participan en la remoción de la DQO y COT. Los análisis se llevaron a cabo por separado para cada una de las variables respuestas.

Análisis exploratorio del electrolito para la variable de respuesta en la remoción de la DQO. En la Tabla 11, se evidencia de manera contundente que en el tipo de electrolito la media del electrolito Na_2SO_4 , es casi 30 unidades mayor al del electrolito de NaCl , además para el caso del electrolito Na_2SO_4 la desviación estándar y su coeficiente de variación (6.09) es menor en comparación al de NaCl , indicando que en dicho factor hubo un buen control de ajuste a diferencia del electrolito NaCl , en donde su coeficiente de variación es mayor (23.05).

Tabla 11. Análisis descriptivo del electrolito para el porcentaje de remoción DQO

Electrolito	N	N*	Media	Desv. Est.	Coef. Var.	Mínimo	Mediana	Máximo
Na_2SO_4	24	0	88.28	5.38	6.09	77.39	88.51	95.26
NaCl	24	0	62.62	14.43	23.05	28.52	61.34	86.87

La Figura 14 muestra de manera contundente la diferencia entre las medias del porcentaje de remoción de DQO para los tipos de electrolito y de igual forma se observa una diferencia entre las desviación de las cajas, siendo menor en el caso del electrolito Na_2SO_4 .

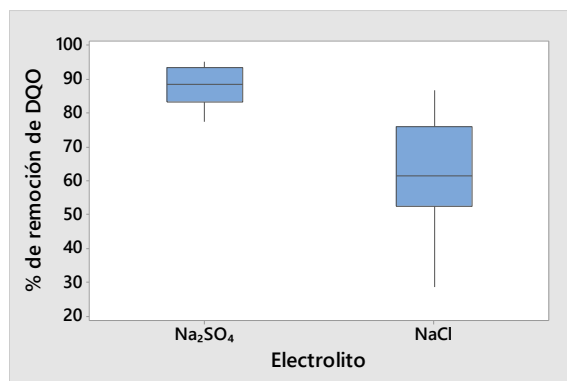


Figura 14. Diagrama de caja para los electrolitos Na₂SO₄ y NaCl, en el % de remoción de la DQO

Análisis exploratorio de la densidad de corriente para DQO

En la Tabla 12, se observa claramente que una densidad de corriente de 10 mA/cm² genera un mejor porcentaje de remoción del orden de 83.15% en promedio. Los coeficientes de variabilidad para cada nivel de densidad de corriente son distintos, lo que indica que para un nivel de densidad de corriente hubo un mejor control de datos que para otro. No obstante las medias y medidas de dispersión por densidad de corriente indican que no hay diferencias entre ellas.

Tabla 12. Análisis descriptivo de la densidad de corriente para el porcentaje de remoción DQO

Densidad de corriente	N	N*	Media	Desv. Est.	Coef. Var.	Mínimo	Mediana	Máximo
5 mA/cm ²	24	0	67.75	18.01	26.58	28.52	70.09	89.42
10 mA/cm ²	24	0	83.15	11.53	13.87	57.70	87.53	95.26

En la Figura 15. Se observa el diagrama de caja entre las medias del porcentaje de remoción de DQO por densidad de corriente, siendo superior la media correspondiente a la densidad de corriente de 10 mA/cm², sin embargo, la desviación de las cajas tiende a ser parecidas.

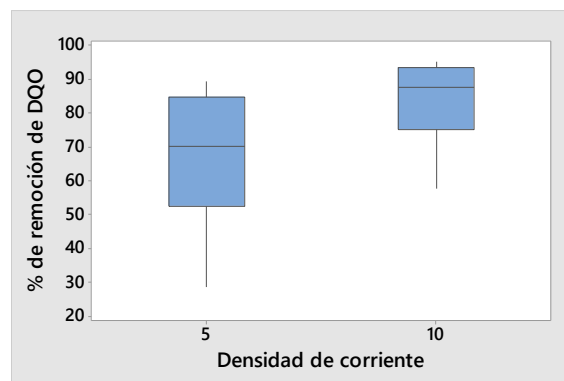


Figura 15. Diagrama de caja para la densidad de corriente de 5 y 10 mA/cm² en el % de remoción de la DQO

Análisis exploratorio de pH para DQO

Al analizar el rendimiento por el factor pH se evidencia que el pH 10 (Tabla 13) obtiene un mayor porcentaje de remoción con el 77.89% en promedio, sin embargo el pH 7 tiene la desviación estándar más baja con 14.96. No obstante las medias y los valores máximos de dispersión por pH parecieran indicar que no hay muchas diferencias, en cambio los valores mínimos presentan diferencias entre los niveles. Los coeficientes de variabilidad para cada nivel de pH son altos, lo que indica que para cada tratamiento no hubo un buen control de ajuste del mismo.

Tabla 13. Análisis descriptivo de pH para el porcentaje de remoción DQO

pH	N	N*	Media	Desv. Est.	Coef. Var.	Mínimo	Mediana	Máximo
3	16	0	73.09	20.39	27.90	28.52	81.77	94.68
7	16	0	75.36	14.96	19.85	51.13	77.32	94.97
10	16	0	77.89	15.45	19.84	44.57	80.71	95.26

En la Figura 16, se muestra el diagrama de cajas de los datos del porcentaje de remoción de la DQO por pH, se evidencia que las cajas tienen dispersiones diferentes entre ellas y al parecer las medias son muy parecidas.

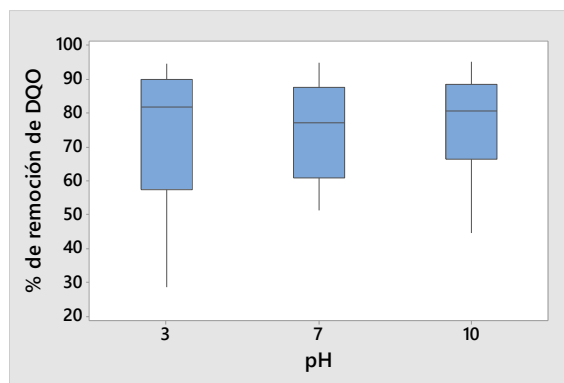


Figura 16. Diagrama de caja para el pH (3-10) en el % de remoción de la DQO

Análisis exploratorio de la interacción para DQO

En el siguiente cuadro de estadística descriptiva (Tabla 14) se muestra la interacción de los factores densidad de corriente, naturaleza del electrolito y pH para el porcentaje de remoción de la DQO.

En el caso de la densidad de corriente 5 mA/cm^2 y electrolito Na_2SO_4 las medias para cada nivel de pH tienden a ser muy parecidas, sin embargo, el pH 7 es quien posee la desviación estándar menor que los otros niveles. Para este caso los coeficientes de variación son menores indicando que al establecer la interacción se controla el experimento.

En el caso de la densidad de corriente 5 mA/cm^2 y el electrolito NaCl se aprecian algunas diferencias entre las medias para los niveles de pH, en este caso la densidad de corriente 5 mA/cm^2 y el electrolito NaCl a un pH 7 generan un mayor porcentaje de remoción de la DQO con un promedio de 56.24. De igual manera que en la densidad de corriente 5 mA/cm^2 y electrolito Na_2SO_4 , la densidad de corriente 5 mA/cm^2 y electrolito NaCl en un pH 7 tiene la desviación estándar más baja de los niveles, el valor del nivel a pH 3 tiene la desviación estándar más alta de todos los niveles y de todas las pruebas (11.44). En este caso solo el pH 7 tiene un coeficiente de variación bajo (9.76), lo que indica que en este nivel existió un buen control del experimento.

Para el caso de la densidad de corriente a 10 mA/cm^2 y el electrolito Na_2SO_4 , las medias en los diferentes niveles de pH al igual que en la densidad de corriente 5 mA/cm^2 y electrolito Na_2SO_4 tienden a ser muy parecidas y sus coeficientes de variación son considerablemente bajos indicando que al establecer la interacción se controla el experimento. También se observa que el nivel a un

pH 3 es el que ostenta la desviación estándar más baja en todos los niveles, además, las medias y medidas de dispersión en los niveles indican que no hay diferencias entre ellas.

Por el lado de la densidad de corriente 10 mA/cm² y el electrolito NaCl se presentan diferencias entre las medias para los niveles de pH. Siendo el nivel de pH 10 el que presenta mejor promedio de remoción de DQO con un valor de 80.31. En este caso al igual que en la densidad de corriente 5 mA/cm² y el electrolito NaCl el nivel de pH 3 es el que presenta el mayor valor de la desviación estándar.

Tabla 14. Análisis descriptivo de las interacciones de los factores: densidad de corriente, electrolito y pH para la remoción de DQO

Densidad de corriente = 5, Electrolito=Na ₂ SO ₄								
pH	N	N*	Media	Desv. Est.	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
3	4	0	84.63	3.68	4.34	81.40	83.84	89.42
7	4	0	83.50	2.62	3.14	80.16	84.10	85.63
10	4	0	83.72	5.10	6.09	77.39	84.54	88.40
Densidad de corriente = 5, Electrolito=NaCl								
pH	N	N*	Media	Desv. Est.	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
3	4	0	43.84	11.44	26.10	28.52	45.30	56.34
7	4	0	56.24	5.49	9.76	51.13	56.24	61.34
10	4	0	54.60	7.61	13.94	44.57	55.51	62.80
Densidad de corriente = 10, Electrolito=Na ₂ SO ₄								
pH	N	N*	Media	Desv. Est.	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
3	4	0	92.54	2.07	2.24	90.15	92.67	94.68
7	4	0	92.34	3.11	3.37	88.18	93.11	94.97
10	4	0	92.96	3.11	3.35	88.62	93.98	95.26
Densidad de corriente = 10, Electrolito=NaCl								
pH	N	N*	Media	Desv. Est.	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
3	4	0	71.37	10.18	14.27	61.34	70.82	82.49
7	4	0	69.37	7.97	11.49	57.70	72.65	74.47
10	4	0	80.31	4.54	5.65	76.66	78.85	86.87

La Figura 17, se evidencia gráficamente que en el caso del tratamiento del agua residual en presencia del electrolito NaCl con densidades de corriente de 5 y 10 mA/cm² presenta mayor dispersión en relación al tratamiento con el electrolito de Na₂SO₄. En este caso, con el electrolito Na₂SO₄, los niveles de dispersión por efecto de la densidad de corriente (5 y 10 mA/cm²) son muy similares. Para ambos casos de electrolito expuestos a una densidad de corriente de 10 mA/cm² las cajas se encuentran por encima de aquel de 5 mA/cm², indicando que hay diferencias en sus medidas de tendencia central.

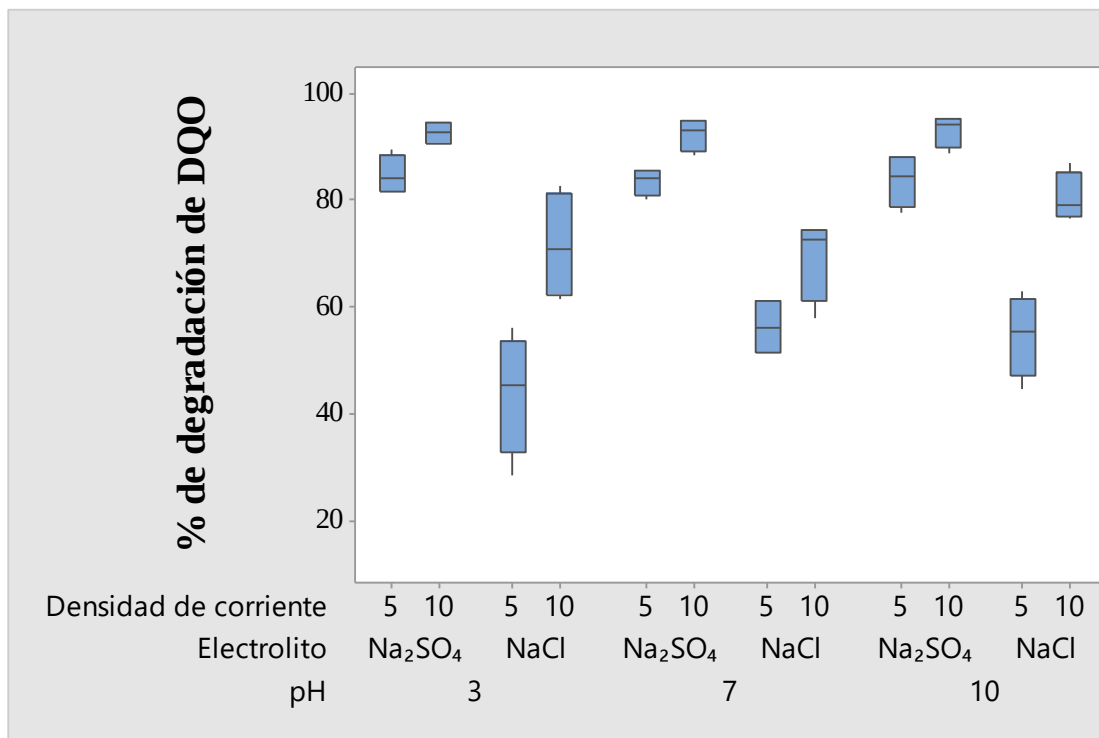


Figura 17. Diagrama de caja y bigotes de las variables independientes en la remoción de DQO.

Análisis exploratorio del electrolito para la variable de respuesta remoción de COT

En la Tabla 15. En la naturaleza del electrolito se manifiesta de manera contundente que la media del electrolito Na₂SO₄ sobre pasa el doble del electrolito de NaCl, sin embargo el electrolito NaCl presenta una menor desviación estándar. Solo para el caso de Na₂SO₄ el coeficiente de variación es pequeño (9,83) lo que indica que para este nivel hubo un buen control de ajuste a diferencia del electrolito NaCl donde su coeficiente de variación es mayor (22.18).

Tabla 15. Análisis descriptivo del electrolito para el porcentaje de remoción de COT

Electrolito	N	N*	Media	Desv. Est.	Coef. Var.	Mínimo	Mediana	Máximo
Na ₂ SO ₄	24	0	84.68	8.33	9.83	69.39	86.02	97.79
NaCl	24	0	34.66	7.69	22.18	13.79	36.39	44.59

En la Figura 18 al igual que en la Figura 14 se muestra de manera contundente la diferencia entre las medias, en este caso para el porcentaje de remoción de COT. De igual manera se observa una diferencia entre la desviación de las cajas siendo más uniforme en el caso del electrolito Na₂SO₄

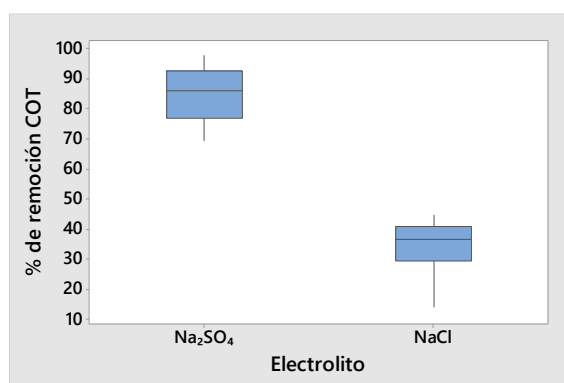


Figura 18. Diagrama de caja para los electrolitos Na₂SO₄ y NaCl, en el % de remoción de COT

En la Tabla 16, se manifiesta que a una densidad de corriente de 10 mA/cm² es donde se genera un mejor porcentaje de remoción con 64.26% en promedio. Los coeficientes de variabilidad para cada nivel de densidad de corriente son altos lo que indica que para cada tratamiento no hubo un buen control de ajuste del mismo. De igual manera la desviación estándar de cada nivel es muy amplia. Las medias y medidas de dispersión por densidad de corriente indican cierta similitud entre ellas.

Tabla 16. Análisis descriptivo de la densidad de corriente para el porcentaje de remoción de COT

Densidad de corriente	N	N*	Media	Desv. Est.	Coef. Var.	Mínimo	Mediana	Máximo
5 mA/cm ²	24	0	55.07	24.74	44.91	13.79	55.03	86.28
10 mA/cm ²	24	0	64.26	27.89	43.40	18.37	59.62	97.79

En la Figura 19 se puede apreciar una similitud entre sus medias y entre sus dispersiones, sin embargo se puede notar una asimetría en la densidad de corriente de 10 mA/cm² al no encontrarse

la media en el centro, esto se debe porque hay tratamientos con mejor % en la remoción del COT cuya altura está más separada de la mediana.

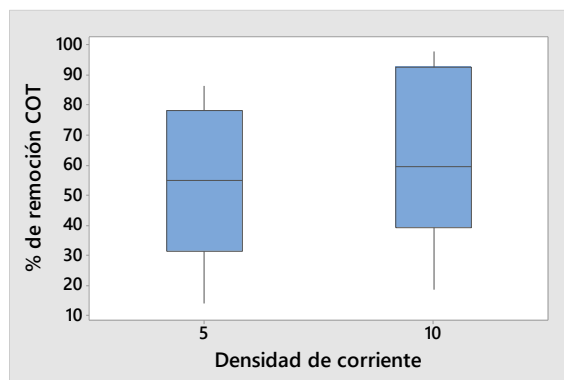


Figura 19. Diagrama de caja para la densidad de corriente de 5 y 10 mA/cm² en el % de remoción de COT

Al analizar el rendimiento por pH (Tabla 17) se evidencia que tiene coeficientes de variabilidad altos para cada nivel de pH, lo que indica que para cada tratamiento no hubo un buen control de ajuste del mismo. La desviación estándar en los 3 casos es alta muy similar a la obtenida por densidad de corriente. Las medias y los medidas de dispersión por pH parecen indicar que no hay muchas diferencias en los niveles de 3 y 10.

Tabla 17. Análisis descriptivo de la densidad de corriente para el porcentaje de remoción COT

pH	N	N*	Media	Desv. Est.	Coef.Var.	Mínimo	Mediana	Máximo
3	16	0	59.34	29.31	49.40	13.79	58.51	97.49
7	16	0	60.94	24.32	39.91	28.68	59.62	97.79
10	16	0	58.72	27.29	46.48	18.37	56.08	95.44

En el caso de la Figura 20 se puede apreciar una similitud entre sus medias, para pH 3 y 10 se asemejan sus dispersiones. También se observa una simetría al estar la media en el centro, En la Figura 20 a diferencia de la Figura 16 se puede apreciar una menor dispersión de datos y un mejor rendimiento para la degradación de la variable respuesta medida.

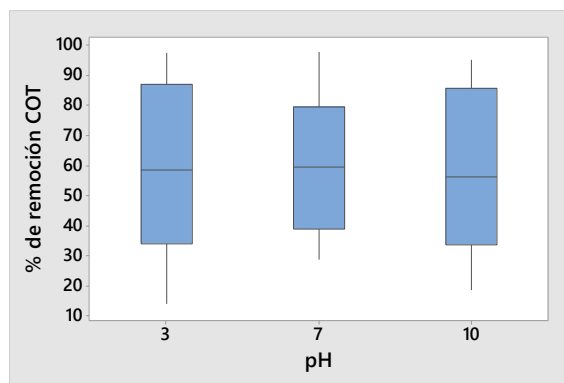


Figura 20. Diagrama de caja para pH (3-10) en el % de remoción de COT

Análisis exploratorio de la interacción para COT

En la siguiente Tabla (18) se muestra el análisis descriptivo de la interacción de los factores densidad de corriente, naturaleza del electrolito y pH para el porcentaje de remoción de la remoción de COT como variable respuesta.

Para la primera interacción donde la densidad de corriente es 5 mA/cm^2 , la naturaleza del electrolito Na_2SO_4 y diferentes niveles de pH se presentan diferencias entre las medias, siendo el nivel de pH 3 el que presenta mejor promedio de remoción de COT con un valor de 81.84. Sin embargo el pH 7 es quien presenta una menor desviación estándar. En ese caso los coeficientes de variación son menores a 7 indicando que los datos son homogéneos y que al establecer la interacción si controla el experimento.

En el caso de la densidad de corriente 5 mA/cm^2 , la naturaleza del electrolito NaCl sus medias muestras diferencia siendo el pH 7 quien ostenta el mejor promedio (35.27) en la remoción de COT. El pH 7 y 10 son los que presentan una menor desviación estándar al igual que un bajo coeficiente de variación. El pH 3 posee el coeficiente de variación más alto (39.35) indicando una menor homogeneidad en los datos.

La densidad de corriente es 5 mA/cm^2 , la naturaleza del electrolito Na_2SO_4 muestran que las medias para cada nivel de pH tienden a ser muy parecidas, sin embargo, en el pH 10 la desviación estándar es más pequeña que los otros niveles. En ese caso los coeficientes de variación son pequeños indicando que al establecer la interacción si controla el experimento.

Por el lado de la densidad de corriente 10 mA/cm² y el electrolito NaCl se presentan diferencias entre las medias para los niveles de pH. El nivel de pH 7 el que presenta mejor promedio de remoción de DQO con un valor de 41.54. Sin embargo el pH 3 es quien presenta una menor desviación estándar y un menor coeficiente de variación en todos los niveles. Las medias y medidas de dispersión por pH indican una gran diferencia entre ellas.

Tabla 18. Análisis descriptivo de las interacciones de los factores: densidad de corriente, electrolito y pH para la remoción de COT

Densidad de corriente = 5, Electrolito=Na ₂ SO ₄								
pH	N	N*	Media	Desv. Est.	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
3	4	0	81.84	4.95	6.05	76.35	82.37	86.28
7	4	0	77.79	1.98	2.55	75.15	78.09	79.81
10	4	0	76.05	5.29	6.96	69.39	76.26	82.29
Densidad de corriente = 5, Electrolito=NaCl								
pH	N	N*	Media	Desv. Est.	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
3	4	0	28.27	11.12	39.35	13.79	29.32	40.67
7	4	0	35.27	4.62	13.10	28.68	36.74	38.94
10	4	0	31.22	4.55	14.56	27.08	30.37	37.09
Densidad de corriente = 10, Electrolito=Na ₂ SO ₄								
pH	N	N*	Media	Desv. Est.	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
3	4	0	91.78	4.65	5.07	87.36	91.12	97.49
7	4	0	89.17	10.22	11.46	74.65	92.11	97.79
10	4	0	91.45	4.5	4.92	87.04	91.66	95.44
Densidad de corriente = 10, Electrolito=NaCl								
pH	N	N*	Media	Desv. Est.	CoefVar	Mínimo	Mediana	Máximo
3	4	0	35.47	1.49	4.22	33.43	35.71	37.03
7	4	0	41.54	2.46	5.91	38.64	41.45	44.59
10	4	0	36.17	11.89	32.86	18.37	41.78	42.77

En la Figura 21 se representa el gráfico de cajas y de bigotes de la interacción de los factores (densidad de corriente, electrolito y pH) en la remoción de COT, en donde se muestra que la dispersión es diferente en todos los diagramas de caja, y se observa mejores efectos de remoción con el electrolito Na₂SO₄ con ambas densidades de corriente 5 y 10 mA/cm², sin embargo las

medias de densidad de corriente 10 mA/cm² se encuentran por arriba de las de 5mA/m² independientemente de la naturaleza del electrolito.

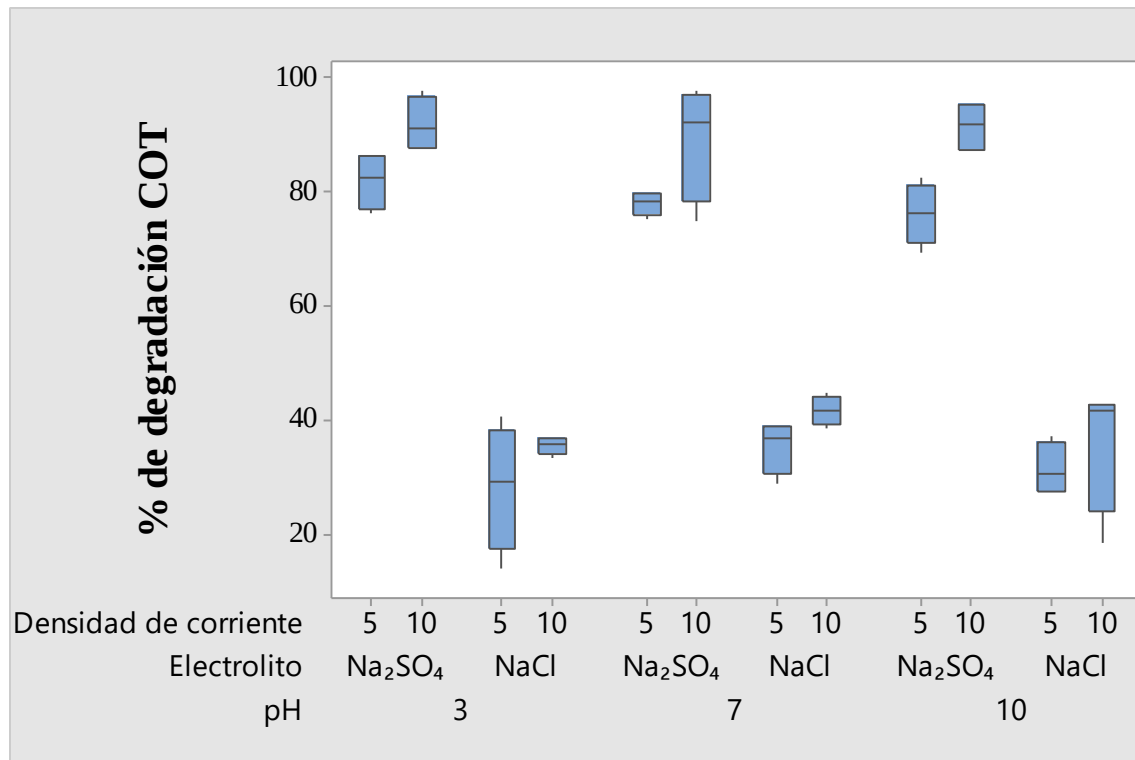


Figura 21. Diagrama de caja y bigotes de las variables independientes en la remoción de COT.

4.6 Modelo Estadístico

Dado que se tiene 3 factores de tratamiento, entonces es necesario evaluar si la combinación entre ellos genera un efecto sobre la variable respuesta, para ello (Soporte de Minitab 18, 2017) se utiliza un diseño factorial que permite establecer la interacción de los 3 factores (Montgomery, 2004). Por medio de la ecuación 20.

$$Y_{ijk} = \mu + \phi_i + \alpha_j + \beta_k + (\phi\alpha)_{ij} + (\phi\beta)_{ik} + (\alpha\beta)_{jk} + \epsilon_{ijk} \quad [20]$$

$$i=1,2,3,\dots,a \quad j=1,2,3,\dots,b \quad k=1,2,3,\dots,c$$

Donde:

Y_{ijk} = Observación para la i-esima densidad de corriente, j-esimo tipo de electrolito y k-esimo tipo de pH.

μ = Media general del rendimiento sin tener en cuenta los tratamientos.

ϕ_i = Efecto de la i-esima densidad de corriente sobre el rendimiento.

α_i = Efecto del j-esimo electrolito sobre el rendimiento.

$B_k =$ Efecto del k-esimo pH sobre el rendimiento

$\varepsilon_{ij} =$ Error experimental debido a la i-esima densidad de corriente en el j-esimo tipo de electrolito.

$\varepsilon_{jk} =$ Error experimental debido a la i-esima densidad de corriente en el k-esimo tipo de pH.

$\varepsilon_{ik} =$ Error experimental debido al j-esimo electrolito en el k-esimo tipo de pH.

$\varepsilon_{ijk} =$ Error experimental debido a la i-esima densidad de corriente, en el j-esimo tipo de electrolito, en el k-esimo tipo de pH.

Se establece una hipótesis para cada efecto a evaluar, dando prioridad a la interacción en primera instancia y luego por cada factor.

Hipótesis para las interacciones.

Ho: $(\varphi\alpha\beta)_{ijk}=0$ Para todo i, j, k. (No hay interacción)

Ha: Al menos un $(\varphi\alpha\beta)_{ijk}\neq 0$ (Hay interacción)

Ho: $(\varphi\alpha)_{ij}=0$ Para todo i, j. (No hay interacción)

Ha: Al menos un $(\varphi\alpha)_{ij}\neq 0$ (Hay interacción)

Ho: $(\varphi\beta)_{ik}=0$ Para todo i, k. (No hay interacción)

Ha: Al menos un $(\varphi\alpha)_{ik}\neq 0$ (Hay interacción)

Ho: $(\alpha\beta)_{jk}=0$ Para todo j,k. (No hay interacción)

Ha: Al menos un $(\alpha\beta)_{jk}\neq 0$ (Hay interacción)

Hipótesis para la densidad de corriente

Ho: $\varphi_1= \varphi_2= \varphi_3= \varphi_3=0$ Para todo i, j, k.

Ha: Al menos un $\varphi_i\neq 0$

Hipótesis para el tipo de electrolito

Ho: $\alpha_1= \alpha_2= \alpha_3= \alpha_3=0$ Para todo i, j, k.

Ha: Al menos un $\alpha_j\neq 0$

Hipótesis para el tipo de pH

Ho: $\beta_1= \beta_2= \beta_3= \beta_3=0$ Para todo i, j, k.

Ha: Al menos un $\beta_k\neq 0$

4.7 Análisis ANOVA de la DQO y COT

El estudio del diseño factorial se realizó utilizando el programa MINITAB 17.0, el cual originó una tabla ANOVA y se realizó la prueba “p” para analizar las interacciones que conducen a la disminución de la DQO y COT. Los efectos estadísticamente significativos se soportaron en los valores p de la tabla Análisis de Varianza respecto a α (Soporte de Minitab 18, 2017) Para utilizar el valor p, se debe:

- Identificar el valor p para el efecto que desea evaluar.
- Comparar el valor p con su nivel de significancia (α), el nivel de significancia (α) utilizado fue de 0.05.
- Si el valor p es menor que o igual a α , se debe concluir que el efecto es significativo.
- Si el valor p es mayor que α , se debe concluir que el efecto no es significativo.

4.7.1 Porcentaje de remoción de la DQO.

Se determinó los factores que afectan significativamente al proceso de disminución de la DQO. El análisis de varianza (ANOVA) se muestra en la Tabla 19. La tabla ANOVA realiza dos comparaciones, la primera consiste en comparar la F-calculada de cada factor y de las interacciones contra la F-tablas (Anexo 1) a un nivel de significancia de 0.05 Si el valor F-calculada es $\leq$ F-tablas la hipótesis H_0 será aceptada, de lo contrario si F-tablas es $\geq$ F-tablas la hipótesis H_0 se rechaza y se acepta la hipótesis H_a . La segunda prueba consiste en comparar el valor p general (α) con el valor p de cada factor y de sus interacciones. Si el valor p es $\leq$ que α , se debe concluir que el efecto es significativo. En cambio si el valor p es $\geq$ que α , se debe concluir que el efecto no es significativo. El valor p es de 0.05 con un intervalo de confianza del 95%.

Análisis de las interacciones

Para la interacción de los tres factores pH*Electrolito*Densidad de corriente se tiene la evidencia que el F-Calculado (1.65) es menor que el F-tabla (3.19) entonces no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, indicando que en ningún nivel de la interacción pH*Electrolito*Densidad de corriente existe diferencia sobre la remoción de la DQO (%). Esto se reafirma con el p-valor (0.206) dado que es mayor a un nivel de significancia del 5%, mostrando que no es estadísticamente significativo.

En el caso de la interacción Electrolito*Densidad de corriente, se evidencia que el F-Calculado (4.045) es mayor que el F-tabla (4.75) entonces hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, indicando que en al menos uno de los tipos de la interacción Electrolito*Densidad de corriente es diferencia sobre el porcentaje de remoción de la DQO. Esto se reafirma con el p-valor (0.001) dado que es menor a un nivel de significancia del 5%, mostrando que es estadísticamente significativo.

Al analizar las interacción pH*Electrolito y pH*Densidad de corriente se evidencia que el F-Calculado 2.359 para la interacción pH*electrolito y F-Calculada 1.49 para interacción pH*Densidad de corriente son menores al F-Tabla (3.19) entonces no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula en ninguno de los 2 casos, por lo que se corrobora que no hay interacción entre el tipo de pH con los factores de Densidad de corriente y naturaleza del electrolito. Esto se reafirma con el p-valor 0.89 para la interacción pH*Electrolito y el p-valor 0.243 para la interacción pH*Densidad de corriente dado que en ambos casos es mayor el nivel de significancia del 5%, se muestra que no es estadísticamente significativo ambas interacciones.

Análisis de los factores.

Se evidencia que para los factores de densidad de corriente y naturaleza del electrolito el F-Calculado 198.92 para electrolito y el F-calculada para densidad de corriente 71.6 es mayor que el F-tabla (4.045) entonces hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, indicando que en al menos un nivel de temperatura existe diferencia sobre la remoción de la DQO (%). Esto se reafirma con el p-valor igual a 0.000 para los dos factores, dado que es menor a un nivel de significancia del 5%, muestra que son estadísticamente significativos.

Para el factor de pH se tiene la certeza que el F-Calculado (2.32) es menor que el F-tabla (3.19) entonces no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, indicando que en ningún nivel de pH existe diferencia sobre la remoción de la DQO (%). Esto se reafirma con el p-valor (0.113) asociado al F-calculado dado que es mayor a un nivel de significancia del 5%, mostrando que no es estadísticamente significativo.

Tabla 19. Análisis ANOVA en la remoción de la DQO

Análisis de Varianza: % de remoción DQO vs pH, Electrolito, Densidad de Corriente					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor P
pH	2	184.5	92.27	2.32	0.113
Electrolito	1	7902.8	7902.79	198.92	0.000
Densidad de corriente	1	2844.6	2844.55	71.6	0.000
pH*Electrolito	2	205.5	102.76	2.59	0.089
pH*Densidad de corriente	2	116.8	58.4	1.47	0.243
Electrolito*Densidad de corriente	1	543.3	543.3	13.68	0.001
pH*Electrolito*Densidad de corriente	2	131.2	65.58	1.65	0.206
Error	36	1430.2	39.73		
Total	47	13358.9			

Resumen del modelo			
S	R-cuad.	R-cuad. (ajustada)	R-cuad. (pred)
6.30304	89.29%	86.02%	80.97%

La prueba p indica que el factor de pH y sus interacciones con los otros factores (electrolito, densidad de corriente) no son significativas. Los únicos casos en los que existe significancia para la remoción de la DQO, en el intervalo de tiempo de 120 min de electrólisis son la naturaleza del electrolito, la densidad de corriente y la interacción entre esas variable.

La Tabla 19, también muestra una R^2 de 0.8929, lo cual explica la respuesta en un orden del 89.29% en su relación con una o más variables predictores. Es decir, entre más cercano esté el valor de R^2 a la unidad, mejor será el ajuste del modelo a los datos.

En la Figura 22, se percibe que en el caso del factor de pH no hay mucha diferencia entre el promedio de rendimiento por niveles, sin embargo, en el electrolito Na_2SO_4 si existe una diferencia notoria en las medias por tipo de electrolito, de igual manera la densidad de corriente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ posee una diferencia clara en las medias por densidad de corriente aplicada. De manera global los factores electrolito y densidad de corriente claramente presentan medias de rendimientos muy diferentes a los niveles de pH.

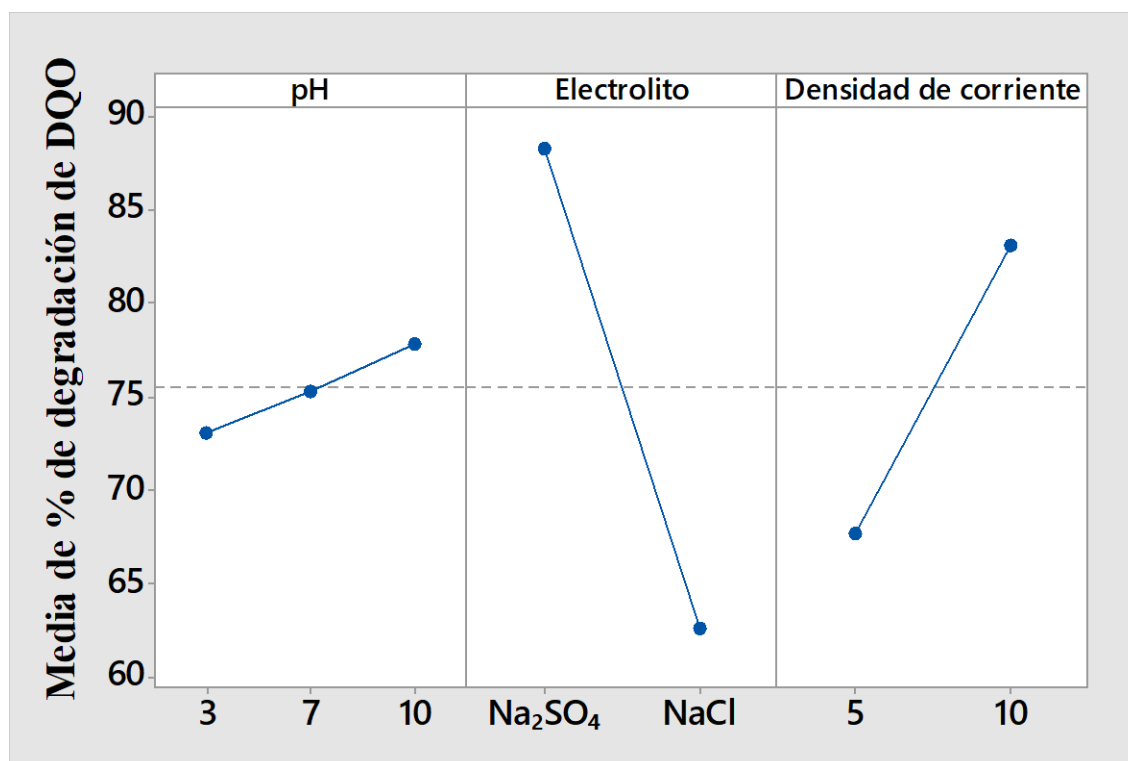


Figura 22. Efectos de los factores principales en la remoción de la DQO

La Figura 23 muestra el gráfico de las interacciones entre los factores independientes: pH, electrolito y densidad de corriente. La Figura 23a corresponde a líneas paralelas indicando que no existe interacción cuando los niveles de pH dependen de los niveles de electrolito en el porcentaje de remoción de DQO, entre los dos factores analizados. La figura 23b, indica la interacción entre los niveles de pH que dependen de los niveles de densidad de corriente. En este caso al igual que el anterior existen líneas paralelas indicando que no existe interacción entre los niveles de los dos factores analizados. La Figura 23c, muestra la interacción entre el electrolito y la densidad de corriente, el comportamiento observado indica que si existe interacción entre los dos factores cuando el rendimiento a un nivel de electrolito depende de los niveles de densidad de corriente, aquí las líneas de respuesta no son paralelas y las diferencias en la magnitud de las repuestas representan la interacción entre los factores (O. Kuehl, 2001).

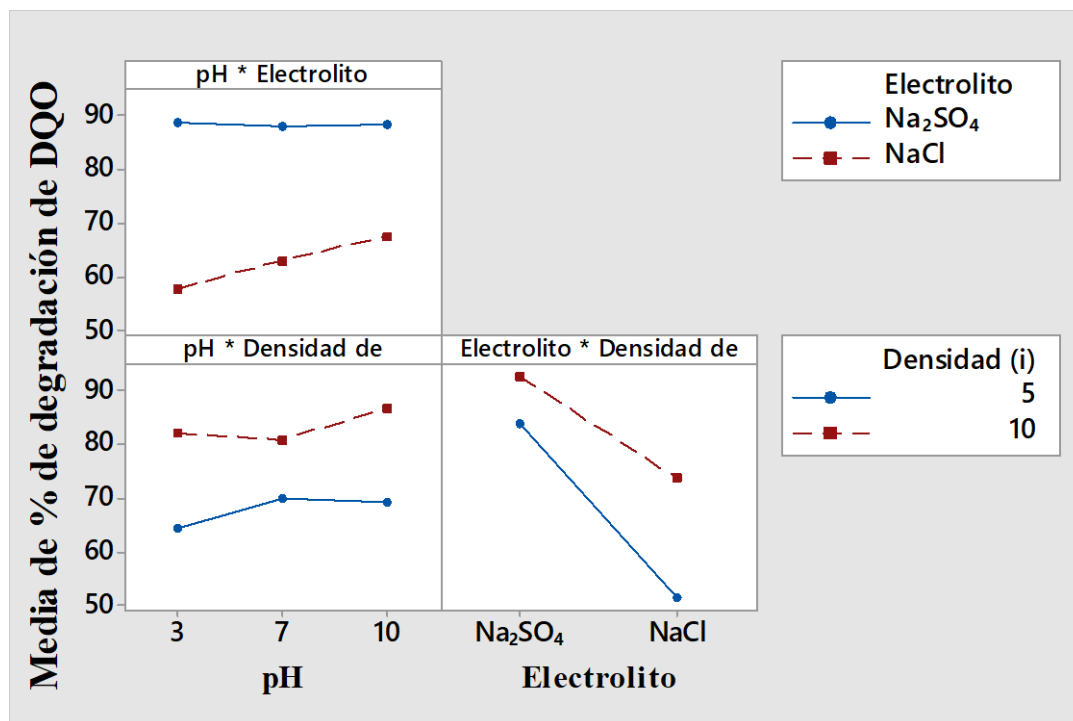


Figura 23. Interacciones entre los factores independientes en la remoción de la DQO.

Valides de los supuestos sobre el error

Se realiza una prueba de normalidad de los errores de los experimentos para validar los datos. Al aplicar la prueba de shapiro-wilk el p-valor es superior al 10% lo que indica que no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, es decir, que los errores experimentales siguen una distribución normal.

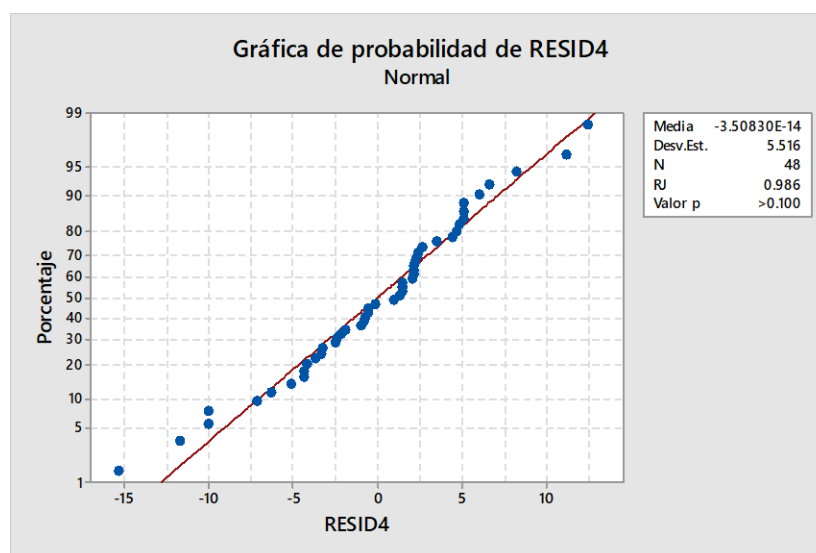


Figura 24. Grafica de ajuste de normalidad

Gráficamente se evidencia que los errores vs la media de los tratamientos siguen un patrón sistemático, indicando que las varianzas son homocedásticas, sin embargo, se debe corroborar esto con pruebas formales.

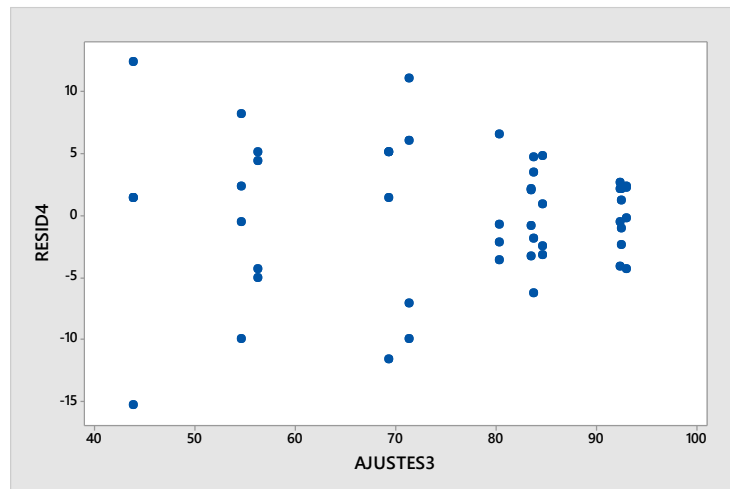


Figura 25. Gráfica de dispersión de RESID4 vs. AJUSTES3

En la prueba de Levene el p-valor asociado al estadístico es superior al 5% por lo que no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, es decir que los errores experimentales conservan varianzas iguales. Gráficamente se muestra que los intervalos de confianza de la desviación estándar por pH, electrolito y densidad de corriente se traslapan entre ellos, indicando que las varianzas son iguales.

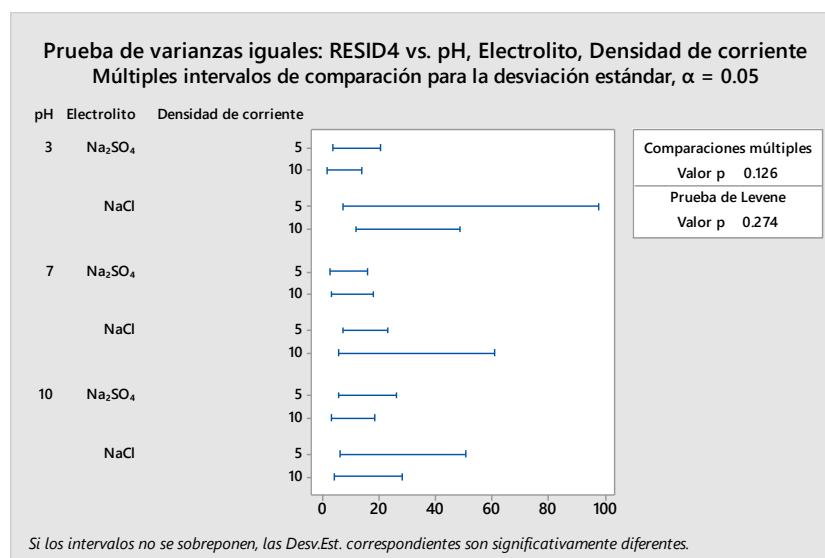


Figura 26. Gráfica de prueba de varianzas residual vs pH, Electrolito, Densidad de corriente

El supuesto de independencia se cumple al realizarse un proceso aleatorio de las unidades experimentales.

4.7.2 Porcentaje de la remoción COT

De igual manera que para el caso de la DQO se determinó los factores y sus interacciones que afectan significativamente al proceso de remoción de COT. El análisis de varianza (ANOVA) se muestra en la Tabla 10. Se aplicaron dos comparaciones, la primera consiste en comparar la F-calculada de cada factor y de las interacciones contra la F-tablas. La segunda prueba consiste en comparar el valor p general (α) con el valor p de cada factor y de sus interacciones.

Análisis de las interacciones

Para la interacción de los tres factores pH*Electrolito*Densidad de corriente se tiene la evidencia que el F-Calculado (0.699) es menor que el F-tabla (3.19) entonces no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, indicando que en ningún nivel de la interacción pH*Electrolito*Densidad de corriente existe diferencia sobre la remoción de la DQO (%). Esto se reafirma con el p-valor (0.206) dado que es mayor a un nivel de significancia del 5%, mostrando que no es estadísticamente significativo.

Al analizar las interacción pH*Electrolito, pH*Densidad de corriente y pH Electrolito*Densidad de corriente se evidencia que el F-Calculado 2.25 para la interacción pH*electrolito, F-Calculado 0.07 para la interacción pH*Densidad de corriente y F-Calculado para Electrolito*Densidad de corriente 2.59 son menores al F-Tabla (3.19) para las primeras 2 interacciones y F-Tabla (4.75) para la tercera interacción, entonces no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula en ninguno de los 3 casos, por lo que se corrobora que no hay interacción entre el tipo de pH con los factores densidad de corriente y electrolito, ni tampoco la interacción del electrolito con la densidad de corriente. Esto se reafirma con el p-valor 0.120 para la interacción pH*Electrolito, el p-valor 0.934 para la interacción pH*Densidad y p-valor 0.117 para la interacción Electrolito*Densidad de corriente dado que en todos los casos es mayor el nivel de significancia del 5%, se muestra que no es estadísticamente significativo ambas interacciones.

Análisis de los factores.

Se evidencia que para los factores de densidad de corriente y naturaleza del electrolito el F-Calculado 695.35 para electrolito y el F-calculada para densidad de corriente 23.46 es mayor que el F-tabla (4.045) entonces hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, indicando que en al menos un nivel de temperatura existe diferencia sobre la remoción de COT (%). Esto se reafirma con el p-valor igual a 0.000 para los dos facores, dado que es menor a un nivel de significancia del 5%, muestra que son estadísticamente significativos.

Para el factor de pH se tiene la certeza que el F-Calculado (0.48) es menor que el F-tabla (3.19) entonces no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, indicando que en ningun nivel de pH existe diferencia sobre la remoción de COT (%). Esto se reafirma con el p-valor (0.62) asociado al F-calculado dado que es mayor a un nivel de significancia del 5%, mostrando que no es estadísticamente significativo.

Tabla 20. Análisis ANOVA en la remoción de COT

Análisis de Varianza: % de remoción COT vs pH, Electrolito, Densidad de Corriente					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor P
pH	2	41.9	20.9	0.48	0.62
Electrolito	1	30025.2	30025.2	695.35	0.000
Densidad de corriente	1	1013.1	1013.1	23.46	0.000
pH*Electrolito	2	194.6	97.3	2.25	0.120
pH*Densidad de corriente	2	6.0	3.0	0.07	0.934
Electrolito*Densidad de corriente	1	111.7	111.7	2.59	0.117
pH*Electrolito*Densidad de corriente	2	31.2	15.6	0.36	0.699
Error	36	1554.5	43.2		
Total	47	32978			

Resumen del modelo			
S	R-cuad.	R-cuad. (ajustada)	R-cuad. (pred)
6.30304	95.29%	93.85%	91.62%

En la Tabla 20, se muestra el análisis ANOVA, para el caso de COT. La prueba p indica que las interacciones entre los 3 factores (pH, electrolito y densidad de corriente) y el pH no son

significativas. Para los únicos casos que existen significancia es el tipo de electrolito y densidad de corriente. Esto nos indica que solo la densidad de corriente y el electrolito poseen significancia para la remoción del COT, en el intervalo de tiempo de 120 min. La Tabla 12, indica que la R^2 de 0.9529 explica la respuesta en un orden del 95.29% en su relación con una o más variables predictores.

En la Figura 27 se percibe que en el caso del factor de pH, no hay diferencia entre el promedio de rendimiento por niveles, sin embargo, en los factores de electrolito Na_2SO_4 y la densidad de corriente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ existe una diferencia en las medias por tipo de densidad de corriente y una mayor diferencia en las medias para el caso de electrolito. De manera global los dos factores claramente presentan medias de rendimientos diferentes a los niveles de pH, siendo el factor electrolito la más notoria.

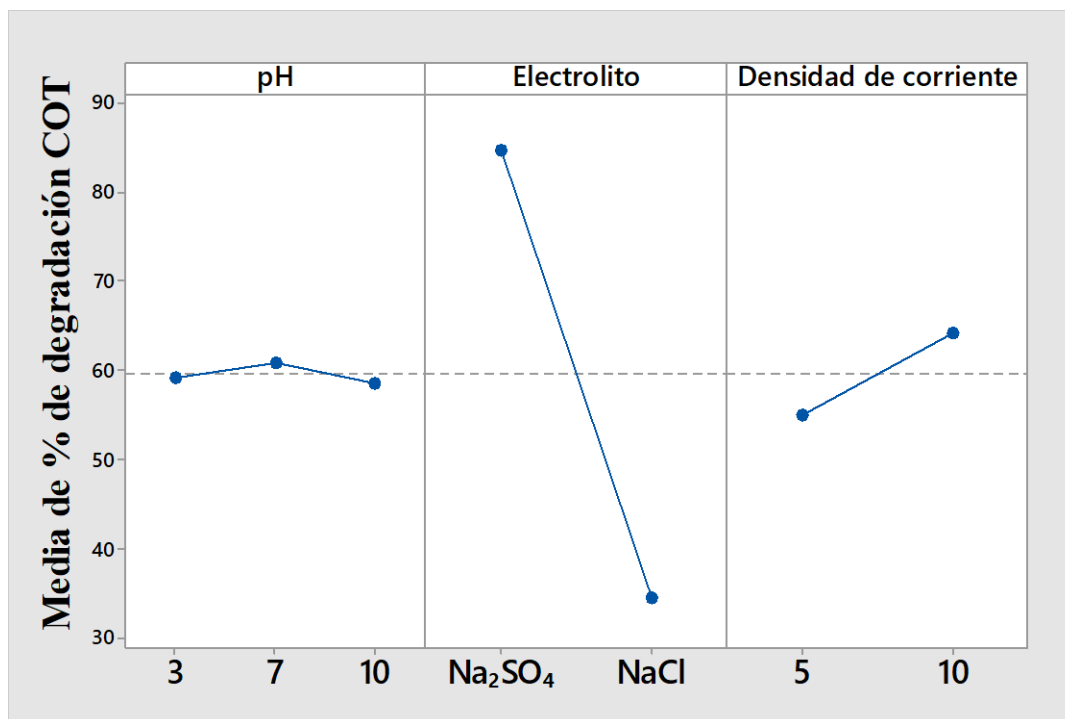


Figura 27. Efectos de los factores principales en la remoción de COT.

La Figura 28 muestra el gráfico de las interacciones entre los factores independientes: pH, electrolito y densidad de corriente. En el gráfico de la Figura 27a se observan líneas paralelas indicando que no existe interacción cuando los niveles de pH dependen de los niveles de electrolito en el porcentaje de remoción de COT, entre los dos factores analizados. El gráfico 27b, nos

muestra la nula interacción entre los niveles de pH cuando dependen de los niveles de densidad de corriente. En este caso al igual que el anterior existen líneas paralelas indicando que no existe interacción entre los niveles de los dos factores analizados. La Figura 27c, muestra cuando el rendimiento a un nivel de electrolito depende de los niveles de densidad de corriente, el comportamiento observado indica que aunque parece haber magnitud de las repuestas representan la interacción entre los factores, en realidad no existe interacción entre los dos factores debido a que hay líneas de respuesta paralelas. Mientras más amplia sea la diferencia en la pendiente entre las líneas, mayor será el grado de interacción. Esta grafica no indica la interacción entre los factores.

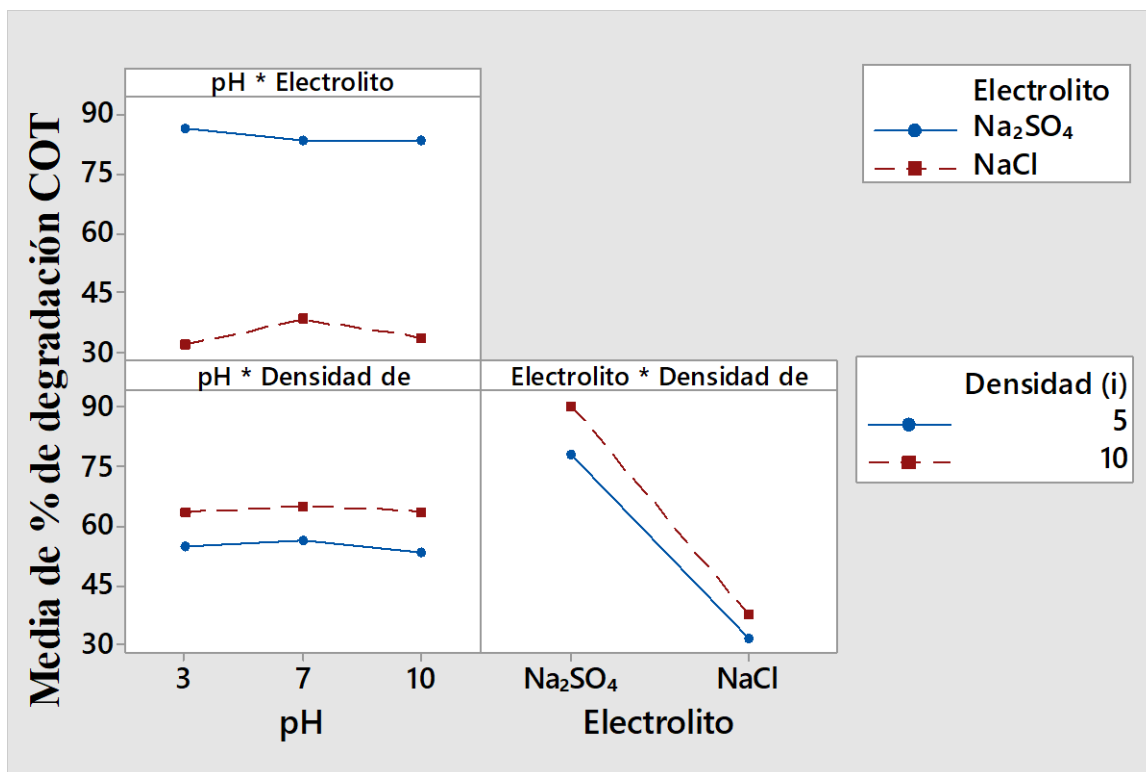


Figura 28. Grafica de las interacciones entre las variables del análisis de COT

Valides de los supuestos sobre el error

Se realiza una prueba de normalidad de los errores de los experimentos para validar los datos. Al aplicar la prueba de shapiro-wilk el p-valor no es superior al 10% inidcando que hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, es decir, que los errores experimentales no siguen una distribución normal, por lo que se realizara un tratamiento de los datos.

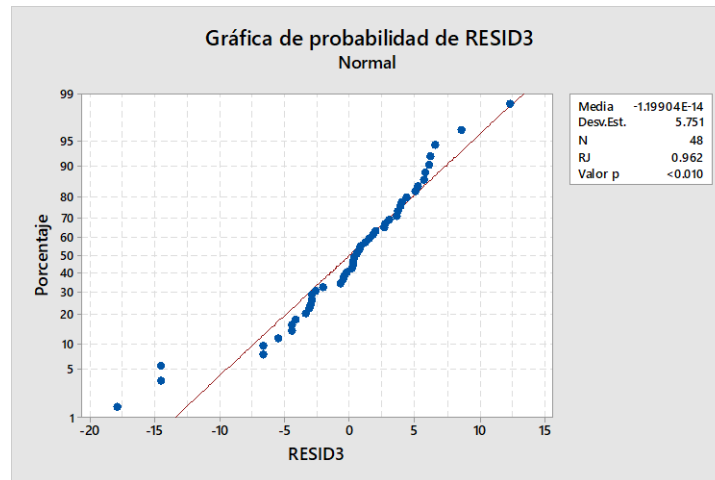


Figura 29. Grafica de ajuste de normalidad

Se realizó una prueba Box-Cox para para corregir sesgos en la distribución de errores es decir una transformación de Box-Cox de los datos puede ayudar a corregir las siguientes condiciones: Los datos del proceso no están distribuidos normalmente, especialmente si los datos no se recolectan en subgrupos y la varianza de los subgrupos no es estable porque la variación en los datos es proporcional a la media de los subgrupos.

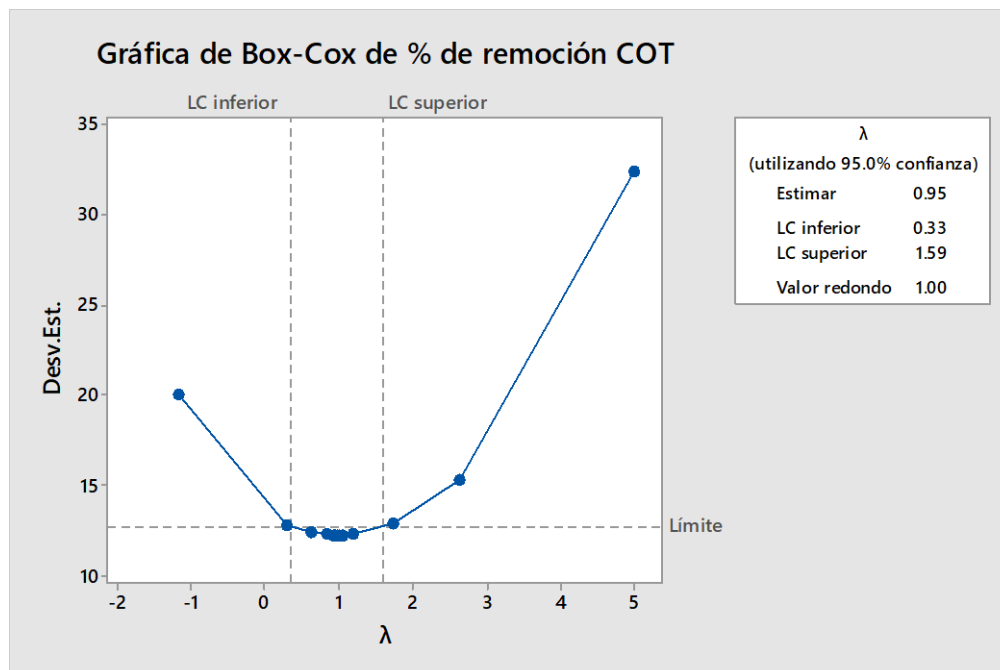


Figura 30. Grafica de Box-Cox

En este caso no hay necesidad de transformar los datos debido que para la transformación de Box-Cox, un valor de λ de 1 es equivalente a utilizar los datos originales. Por lo tanto, si el intervalo de confianza de λ óptimo incluye 1, entonces no es necesaria una transformación (Minitab, 2018).

Gráficamente se evidencia que los errores vs la media de los tratamientos siguen un patrón sistemático, indicando que las varianzas son homocedásticas, sin embargo, se debe corroborar esto con pruebas formales.

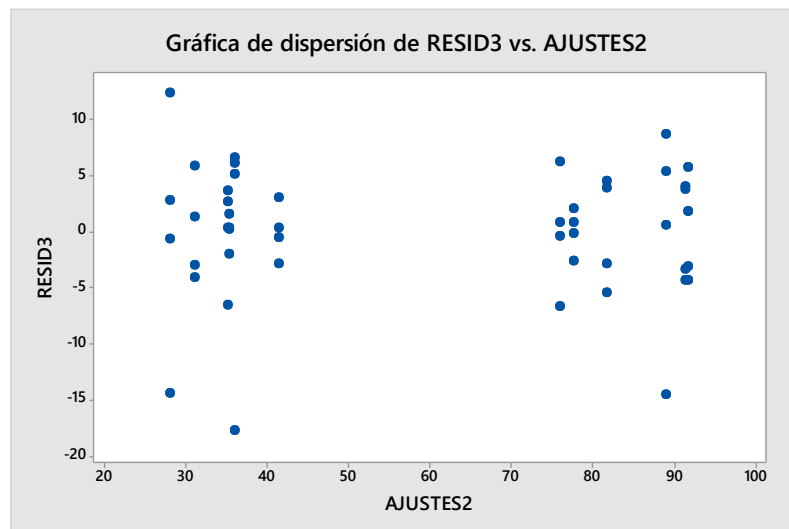


Figura 31. Gráfica de dispersión de RESID4 vs. AJUSTES3

En la prueba de Levene el p-valor asociado al estadístico es superior al 5% por lo que no hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, es decir que los errores experimentales conservan varianzas iguales. Gráficamente se muestra que los intervalos de confianza de la desviación estándar por temperatura y tipo de alimento se traslapan entre ellos, indicando que las varianzas son iguales.

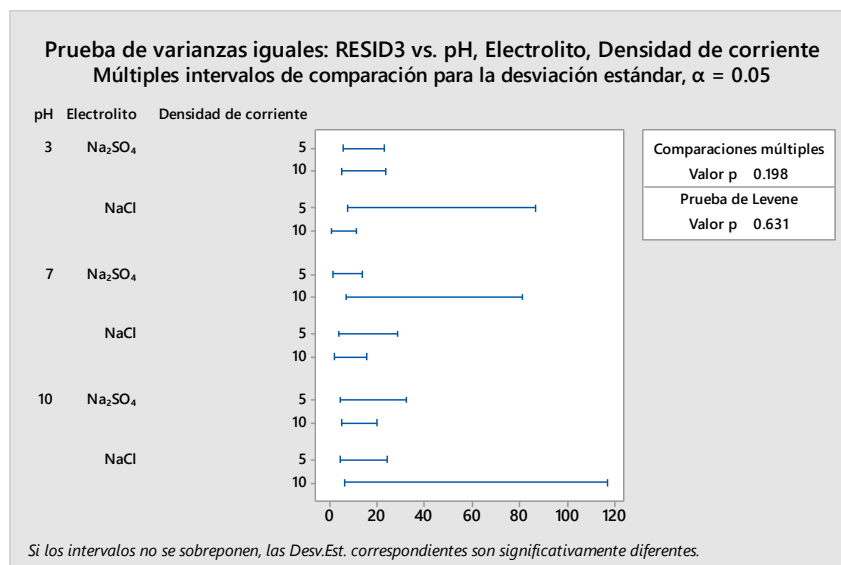


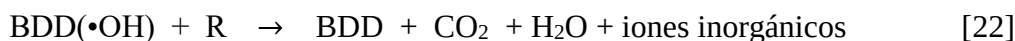
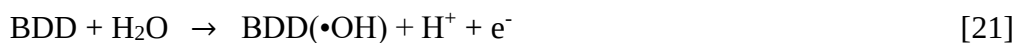
Figura 32. Gráfica de prueba de varianzas residual vs pH, Electrolito, Densidad de corriente

De igual forma que con los datos de DQO el supuesto de independencia se cumple al realizarse un proceso aleatorio de las unidades experimentales.

4.8 Tratamiento de electrooxidación del efluente farmacéutico en la remoción de DQO y COT.

La Figura 33 muestra el porcentaje de remoción de la DQO y COT del efluente farmacéutico residual por el proceso de electrólisis usando un ánodo BDD bajo condiciones óptimas, obtenidas en el diseño experimental de tipo factorial en base a tres variables fundamentales: electrolito Na₂SO₄ 0.05M, densidad de corriente de 10 mA/cm² a cualquier valor de pH (3, 7, 10) en función del tiempo de electrólisis. En este caso, 180 min de electrólisis es suficiente para remover el DQO y COT entre el 97 y el 98%, como se puede ver en la Figura 28. Además se confirma que el pH es un factor que no depende del proceso de electrólisis.

Como se informa en la literatura, el electrodo BDD fue capaz de producir grandes cantidades de •OH heterogéneo y altamente reactivo en la superficie del electrodo BDD, el cual posee un alto poder de oxidación y mineralización para el tratamiento de contaminantes orgánicos (ecuación 21 y 22) además de la formación de otras especies oxidantes más débiles como peroxodisulfato (ecuación 17, Bai et al., 2017).



La eficiencia del proceso electroquímico al aplicar el diseño factorial y considerando las condiciones óptimas obtuvimos valores de DQO en el rango de entre 19 y 32 mg/L. Estos valores son considerados por CONAGUA (2016) como de buena calidad. Los valores de COT, entre 10.49 y 14.58 nos dan indicios de la mineralización presentes en el efluente residual.

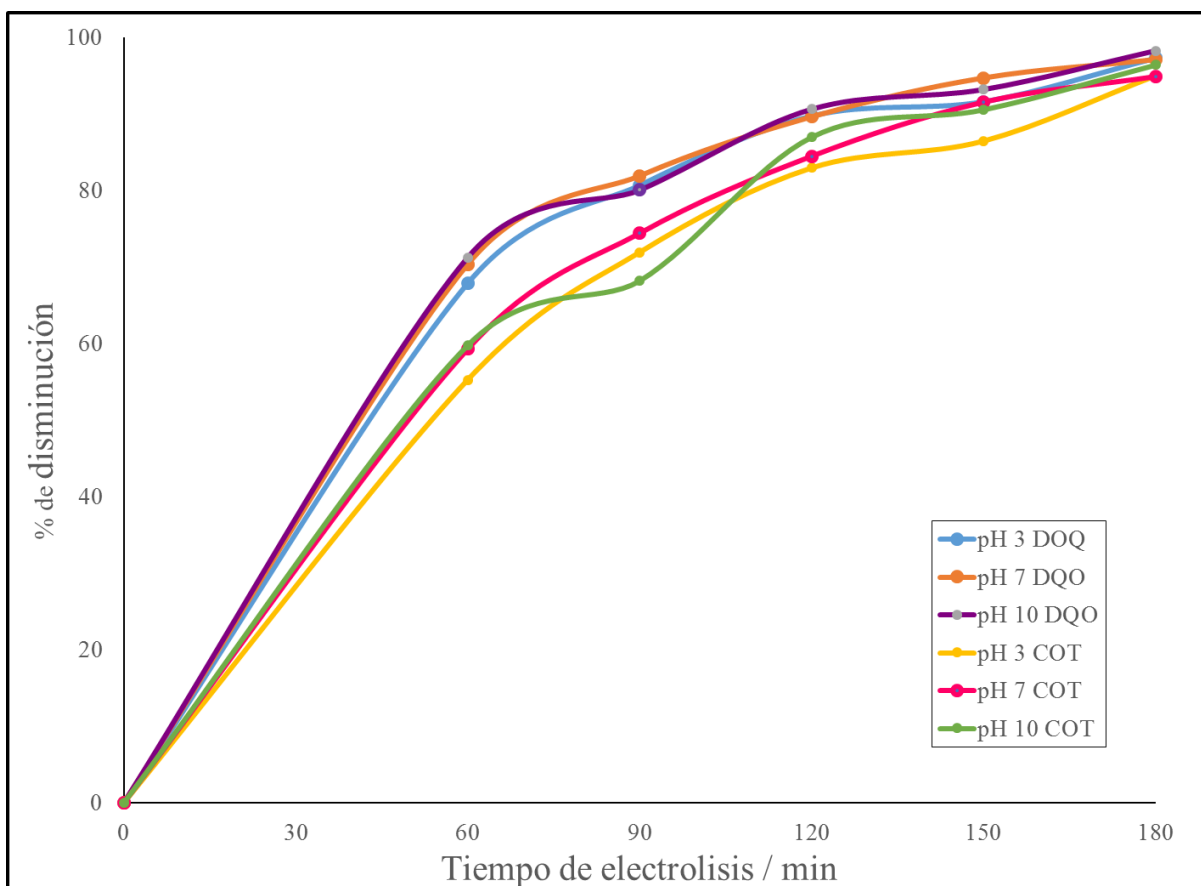


Figura 33. Porcentaje de remoción de la DQO y COT del efluente farmacéutico

La literatura reporta aguas residuales de la industria farmacéutica utilizando ánodos de BDD. Domínguez en el 2012, obtuvo resultados similares con una remoción de COT de casi el 100% en 77 min. Sin embargo, a pesar de que reporta un tiempo de tratamiento menor, la densidad de corriente aplicada es de orden de 179.4 mA/cm², lo que implica generar un mayor gasto energético. De Vidales (2015) alcanzó porcentajes de eliminación de COT y DQO de 50 y 76 %, respectivamente.

respectivamente, con la aplicación de una carga eléctrica de hasta 24 Ahdm^{-3} en el efluente residual farmacéutico.

La Figura 34, presenta imágenes de muestras de agua tratada después del tratamiento a los diferentes valores de pH (3, 7 y 10).

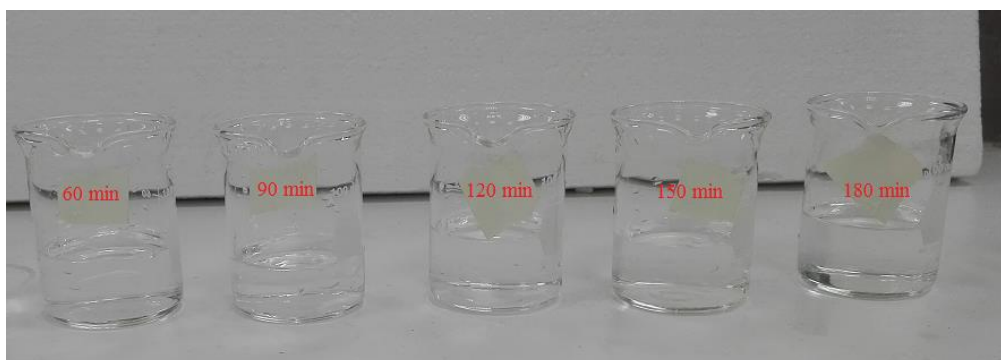


Figura 34. Muestras de agua del efluente farmacéutico con tratamiento.

En la Tabla 21 se muestra los resultados del agua caracterizada fisicoquímicamente tanto del efluente o agua cruda y del agua tratada por oxidación anódica en condiciones óptimas. Además se compara con los valores establecidos por las NOM's mexicanas NOM-127-SSA1-1994, la NOM-002-SEMARNAT-1996 y la CONAGUA (20016).

Los valores obtenidos de las muestras tratadas por electrooxidación usando un ánodo BDD, indican la mineralización completa de los contaminantes, con una eficacia del 98.0% de DQO y del 97.0% del COT, a 180 min de tratamiento, Na_2SO_4 0.05M, densidad de corriente de 10 mA/cm^2 . También es claro que los valores de las muestras de agua tratadas se encuentran por debajo de los parámetros máximos permisibles establecidos por la CONAGUA (2016) y la NOM's mexicanas.

El agua tratada por oxidación electroquímica puede ser considerada como agua de excelente calidad según la clasificación de la CONAGUA (2016), la cual establece que el valor permitido para la DQO debe ser menor a 20 mg/L , como se puede observar en los parámetros característicos del agua tratada a un valor de pH 10.

Tabla 21. Caracterización fisicoquímica efluente crudo y del agua tratada por oxidación anódica usando un ánodo de BDD en condiciones óptimas

Parámetro	Unidades	Agua Residual	Efluente farmacéutico tratado			Límite máximo permisible	Referencia
			pH 3	pH 7	pH 10		
							NOM-002
pH		10.67	2.9	6.86	9.8	5.5 - 10	SEMARNAT-1996
COT	ppm	399.6	14.58	14.89	10.49	---	
DQO	mg/L	1359	30	32	19	40	CONAGUA, 2016
Conductividad	µS/cm ²	1111	76	71	84.7	---	---
SDT	mg/L	545	14.9	20.6	15.6	1000	NOM-127-SSA1-1994
Oxígeno Disuelto	ppm	5.64	4.09	4.26	4.65	---	---
Color	1/m	14	1.6	0.1	0.2	20	NOM-127-SSA1-1994
Turbidez	UNF	25	6	1	4	5	NOM-127-SSA1-1994
Nitratos	mg/L	1.1	0.5	0.5	0.4	10	NOM-127-SSA1-1994

4.9. Caracterización por cromatografía de gases de muestras de agua de la industria farmacéutica, cruda y tratada por electrooxidación.

Análisis cromatográfico. Los posibles componentes en las muestras de agua residual cruda y tratada por electrooxidación fueron identificados usando un detector selectivo de masas Agilent Technologies 5977A84SD y un software MSD ChemStation F.01.01.2317 copyright® Agilent Technologies. En el cual el pico de la cromatografía era comparado con la librería de masas espectrales W10n11.

El número posible de componentes detectados en el agua cruda osciló entre 50 y 53. Sin embargo solo se tomaron aquellos con mayor “match”. El número de muestras de agua residual tratada por electrooxidación fue de 15 de acuerdo con el diseño factorial. Las muestras de agua residual tratadas comprenden el efecto de pH y tiempo de electrólisis. El análisis de las muestras se realizó de extracciones líquido-líquido con hexano a las muestras de agua cruda y tratada electroquímicamente. La Figura 35 muestra el cromatograma del agua residual farmacéutica con gran cantidad de picos cromatográficos a diferentes tiempos de retención lo cual sugiere la

presencia de 52 componentes. La gran mayoría de los picos cromatográficos presentan un bajo “Match”, por lo tanto, en el análisis solo fueron considerados los compuestos que presentaron alto valor de “Match”. El Match se refiere al porcentaje de probabilidad del compuesto identificado.

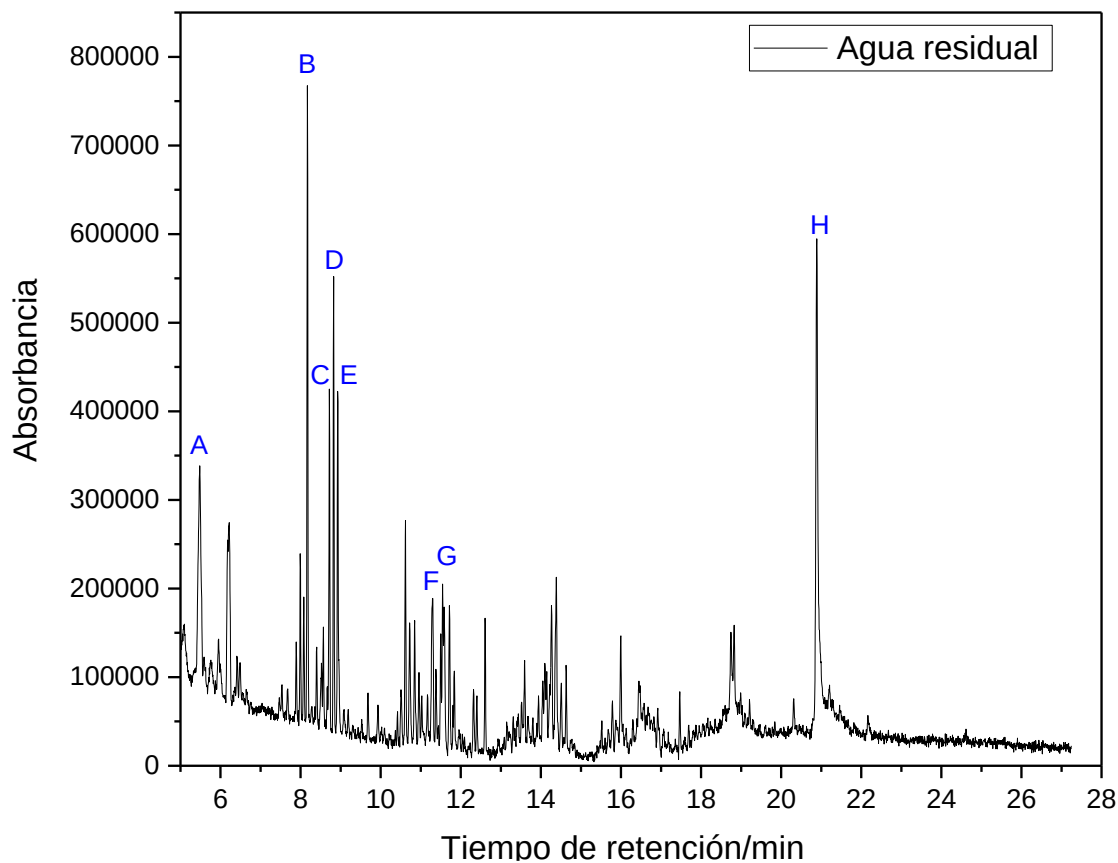
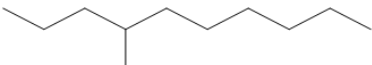
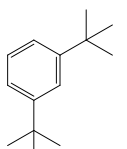
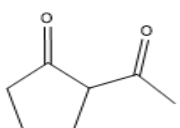
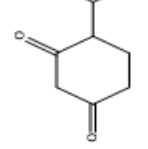
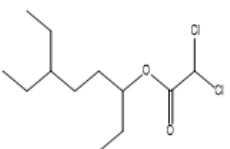
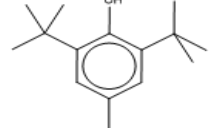
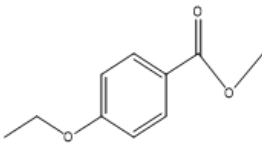
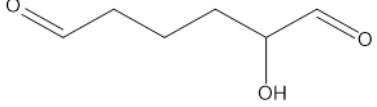
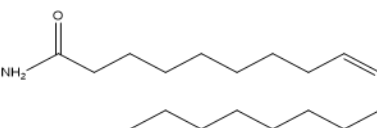


Figura 35. Cromatograma (GS) del efluente residual farmacéutico

La Tabla 22, muestra los 9 compuestos probables en el agua cruda que presentaron los picos de mayor intensidad (picos A-H) en el cromatograma de la Fig. 33. Por tanto, la presencia de los 9 componentes probables en el agua cruda cuyo origen puede estar asociado con el uso de disolventes orgánicos en el proceso de fabricación de compuestos farmacéuticos (K. Murray y Robert, 2005).

Tabla 22. Principales compuestos químicos identificados por CG/MS

Pico	Tiempo	Compuesto	Estructura
A	5.48 min	4-Metilheptano	 4-methyldecane
B	8.17 min	1,3-Ditertbutilbenceno	 1,3-di-tert-butylbenzene
C	8.72 min	2-acetilciclopentanona	 2-acetylcyclopentanone
D	8.82 min	4-Isopropil-1,3-ciclohexanodiona	 4-isopropylcyclohexane-1,3-dione
E	8.92 min	éster 6-etil-3-octílico del ácido dicloroacético	 6-ethyloctan-3-yl 2,2-dichloroacetate
F	11.29 min	2,6-bis (1,1-dimethylethyl)-4-metilo	 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol
G	11.54 min	Etilo-4 Benzoato de etilo	 ethyl 4-ethoxybenzoate
H	17.47 min	1,6-hexanediol	 2-hydroxyhexanedial
I	20.89 min	(Z)-9-octadecenamida	 oleamide

La Figura 36 a-c muestra los cromatogramas del agua residual tratada por electrooxidación a diferentes condiciones de pH: a) 3, b) 7 y c) 10, en Na_2SO_4 0.5 M y en función del tiempo de electrólisis (180 min). En todos los casos se observa que el cromatograma del agua residual cruda se ve modificado con el tiempo de electrooxidación. En todos los casos (diferentes pH) a partir de 60 minutos de electrólisis se observan picos de menor intensidad a tiempos de retención de 13 min, y a 120 min de electrólisis aparecen nuevos picos cromatográficos a un tiempo de retención de 10 min, lo que podría indicar la formación de subproductos.

A medida que incrementa el tiempo de electrólisis (mayor a 60 min) se observa que la intensidad de los cuatro picos disminuyen y prácticamente desaparecen del cromatograma con 180 minutos de electrólisis, siendo apenas identificados por detector de masas con un “match” menor al 10%, esto confirma que el tratamiento electroquímico en las condiciones de operación establecidas mediante el diseño factorial permiten la depuración del agua residual de la industria farmacéutica, independientemente del valor de pH.

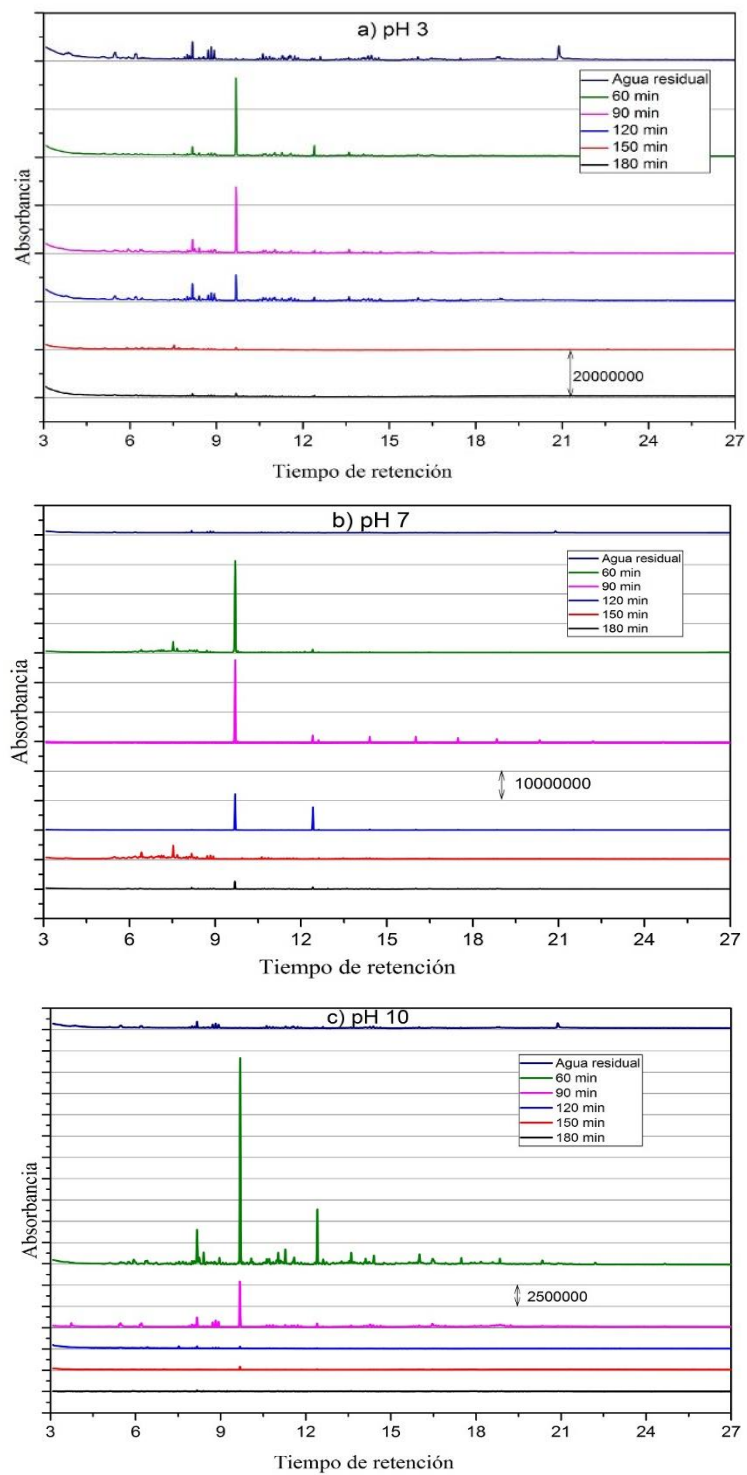


Figura 36. Cromatogramas de muestras de agua residual con tratamiento de electrooxidación usando un ánodo BDD. pH (a) 3, (b) 7 y (c) 10. Na_2SO_4 0.5 M y en función del tiempo de electrólisis

Durante el tratamiento se observaron cuatro picos principales (Tabla 23) con diferentes tiempos de retención (8.1, 9.7, 11.3 y 12.4 min). El pico más intenso corresponde posiblemente al compuesto (Z)-3-Hexenilhexanoato a un tiempo de retención de 9.7 min, de acuerdo a la base de datos. Por lo tanto, el tratamiento de electrooxidación modifica la composición del agua residual cruda, debido a reduce el número de picos en el cromatograma y consecuentemente, la presencia de componentes en solución comparada con el agua residual cruda o sin tratamiento.

Tabla 23. Posibles compuestos formados por el tratamiento de electrólisis bajo condiciones óptimas de operación.

Número de pico	Tiempo de retención	ID del compuesto	Número de CAS	Match
60 min de electrólisis				
1	8.1728	1,4-Ditertbutilbenceno	001012-72-2	91
3	9.6842	(Z) -3-Hexenilhexanoato	031501-11-8	90
5	11.2787	2,4-Bis (1,1-dimetiletil) -fenol	000096-76-4	94
6	12.4058	n-Hexadecano	000544-76-3	97
90 min de electrólisis				
1	8.1728	1,4-Di-tert-butilbenceno	001012-72-2	91
3	9.6844	(Z) -3-Hexenilhexanoato	031501-11-8	90
5	11.2798	2,4-Bis (1,1-dimetiletil) -fenol	000096-76-4	91
6	12.4056	n-Hexadecano	000544-76-3	95
120 min de electrólisis				
1	8.1752	1,4-Ditertbutilbenceno	001012-72-2	87
5	9.6887	(Z) -3-Hexenilhexanoato	031501-11-8	90
150 min de electrólisis				
4	7.5341	n-Dodecano	000112-40-3	96

180 min de electrólisis				
1	8.1736	1,4-Ditertbutilbenceno	28133	9
2	9.686	(Z) -3-Hexenilhexanoato	48327	2

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

El proceso de electrooxidación utilizando un ánodo BDD es capaz de degradar los contaminantes del efluente de la industria farmacéutica alcanzando una eficiencia del 98% en DQO y 97% en COT en condiciones óptimas de densidad de corriente 10 mA/cm^2 , electrolito Na_2SO_4 a una concentración de 0.5M e independiente del pH, es decir, la oxidación anódica con electrodos BDD es un tratamiento muy prometedor para la remoción de contaminantes presentes en el agua residual de la industria farmacéutica. El empleo del análisis ANOVA nos permitió analizar que los factores: densidad de corriente y electrolito de forma individual tienen diferencias en al menos en uno de sus niveles para la remoción de DQO y COT. Se identificó que el factor pH, las interacciones entre los factores (densidad de corriente, pH y electrolito) no son significativas a excepción de la interacción electrolito y densidad de corriente donde tienen diferencia en al menos uno de sus niveles para la remoción de DQO. La prueba de contrastes demostró que efectivamente la densidad de corriente 10 mA/cm^2 y el electrolito Na_2SO_4 , se obtiene un mayor porcentaje de remoción de DQO y COT que una densidad de corriente 5 mA/cm^2 y el electrolito NaCl . Por la técnica de CG/MS se dio seguimiento de la oxidación de los posibles componentes del agua residual y los subproductos generados por el tratamiento de electrooxidación, permitiendo reconocer la mineralización de los contaminantes del efluente farmacéutico.

BIBLIOGRAFÍA

Anglada, Á., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: Fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(12), 1747–1755.

Ashfaq, M., Nawaz Khan, K., Saif Ur Rehman, M., Mustafa, G., Faizan Nazar, M., Sun, Q., ... Yu, C. P. (2017). Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 136, 31–39.

Balakrishna, K. *et al.* (2017) ‘A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies’, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier, pp. 113–120. doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.014.

Becerril Bravo, J. E. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, 10(8), 1–7.

Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton’s reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631.

Browner, C. M., Fox, J. C., Frace, S., Rubin, M. B., Hund, F. (1998) Development document for final effluent limitations guidelines and standards for the pharmaceutical manufacturing point source category, EPA 821-B-98-009; Engineering and Analysis Division, U.S. Environmental Protection Agency (EPA): Washington, DC, USA.

Chaplin, B. P., Hubler, D. K., & Farrell, J. (2013). Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes. *Electrochimica Acta*, 89, 122–131.

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11–41.

Ciríaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M.J., Lopes, A. (2009). Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta*, 54, 1464–1472.

Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39, 1857–1862.

Córdoba, A., & Rodríguez, M. (2004). Degradación electroquímica del diclofenaco en disolución acuosa. Escola d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona, Barcelona.

Costa, C. R., Montilla, F., Morallón, E., & Olivi, P. (2010). Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 429–435.

de Souza, R. B. A. and Ruotolo, L. A. M. (2013) 'Phenol electrooxidation in different supporting electrolytes using boron-doped diamond anodes', *International Journal of Electrochemical Science*, 8(1), pp. 643–657.

Deegan, A. M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., & Morrissey, A. (2011). Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(3), 649–666.

Deshpande, A. M., & Satyanarayan, S. (2011). Treatment of pharmaceutical wastewater by electrochemical method : Optimization of operating parameters by response surface methodology, *J Hazard Toxic Radioact Waste*, 16, 316–326.

Domínguez, J. R. *et al.* (2011) 'Electrochemical degradation of a real pharmaceutical effluent', *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(5), pp. 2685–2694. doi: 10.1007/s11270-011-1059-3.

Domínguez, J. R., González, T., Palo, P., Sánchez-Martín, J., Rodrigo, M. A., & Sáez, C. (2012). Electrochemical degradation of a real pharmaceutical effluent. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(5), 2685–2694.

Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 631–642.

Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 78(2), (207–207).

Fornazari, A. L. T., Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., & Motheo, A. J. (2012). Application of electrochemical degradation of wastewater composed of mixtures of phenol-formaldehyde. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(8), 4895–4904.

Gaber, M., Ghalwa, N. A., Khedr, A. M., & Salem, M. F. (2012). Electrochemical degradation of reactive yellow 160 dye in real wastewater using C/PbO₂, Pb + Sn/PbO₂ + SnO₂ , and Pb/PbO₂ modified electrodes. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-9.

Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014). Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(29), 11571–11592.

García, O. (2015). Industria Farmacéutica Unidad de inteligencia de Negocios (Vol. 2). México.https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/76324/111115_DS_Farmaceutico.pdf
González, T. *et al.* (2010) ‘Conductive-diamond electrochemical advanced oxidation of naproxen in aqueous solution: Optimizing the process’, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(1), pp. 121–127.

González, T., Domínguez, J. R., Palo, P., & Sánchez-Martín, J. (2011). Conductive-diamond electrochemical advanced oxidation of naproxen in aqueous solution: Optimizing the process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(1), 121–127.

Guevara, S., Arellano, O., & Fricke, J. (2014). Ríos tóxicos: La historia de negligencia continúa Lerma y Atoyac La historia de negligencia continúa. México, D.F. [http://m.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Docs/2014/toxicos/Riostóxicos Lerma y Atoyac-WEB.pdf](http://m.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/Docs/2014/toxicos/Riostóxicos%20Lerma%20y%20Atoyac-WEB.pdf)

He, Y. *et al.* (2015) ‘Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate’, *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V.,

156, pp. 124–131. doi: 10.1016/j.seppur.2015.09.036.

He, Y., Huang, W., Chen, R., Zhang, W., Lin, H., & Li, H. (2015). Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate. *Separation and Purification Technology*, 156, 124–131.

Hignite C, Azarnoff D. L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences* 20:337–342

Jiménez, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: Productos farmacéuticos. *Revista Lasallista de Investigacion*, 8(2), 143–153.

Jüttner, K., Galla, U., & Schmieder, H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2575–2594.

Kapalka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2009). The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2018–2023.

KPMG. (2017). La industria farmacéutica mexicana.

<http://www.consultatlcen.senado.gob.mx/docs/FARMACEUTICA.pdf>

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

Kümmerer, K. (2009a). Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. *Chemosphere*, 75(4), 435–441

Kümmerer, K. (2009b). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2354–2366.

Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z., & Sugiura, N. (2009). Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 455–462.

Linares I., Martínez V., Barrera C., Pavón, Sergio., Bernal, Lina., Lugo, V. (2011). Oxidation of Persistent Organic Matter in Industrial Wastewater By. *Avances En Ciencias E Ingeniería*, 2(1), 21–36.

Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Santos, R. L., Vieira, E. M., & Motheo, A. J. (2012). Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. *Environmental Chemistry Letters*, 10(2), 177–182.

Martín de Vidales, M. J. (2015). Eliminación de contaminantes orgánicos persistentes de aguas residuales mediante oxidación electroquímica con ánodo de diamante dopado con boro. Universidad de Castilla-La Mancha Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas. <http://hdl.handle.net/10578/7172%09>

Martínez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324–40.

Marugán, J., López-Muñoz, M. J., Van Grieken, R., & Aguado, J. (2007). Photocatalytic decolorization and mineralization of dyes with nanocrystalline TiO₂/SiO₂ materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(23), 7605–7610.

Montgomery, D. C. (2004) *Diseño y análisis de experimentos*. Segunda, Universidad estatal de Arizona. Segunda. Edited by S. . de C. V. Limusa. doi: 10.1016/S0141-3910(01)00005-2.

Mudhoo, A., Garg, V. K., & Wang, S. (2012). Heavy metals: Toxicity and removal by biosorption. *Environmental Chemistry for a Sustainable World* (Vol. 2).

Murugananthan, M. *et al.* (2010) ‘Anodic oxidation of ketoprofen-An anti-inflammatory drug using boron doped diamond and platinum electrodes’, *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3),

pp. 753–758.

Núñez Segurado, D. (2009) *Estudio de procesos de oxidación avanzada aplicados a la eliminación de contaminantes orgánicos*. Available at:
<http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/7124>

Oturan, N. *et al.* (2013) ‘Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials’, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 140–141, pp. 92–97.

Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V. K., & Oturan, M. A. (2013). Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 92–97.

Ozer, N., De Souza, S., & Lampert, C. M. (1995). Optical and Electrochemical Properties of Sol-Gel Spin Coated CeO₂-TiO₂ Films. In *Proceedings of SPIE* 143–151.

Panizza, M. and Cerisola, G. (2009) ‘Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants’, *Chemical Reviews*, 109(12), pp. 6541–6569. doi: 10.1021/cr9001319.

Pérez, G. (2013). *Industria Farmacéutica Pro México* (Vol. 1). México.
http://mim.promexico.gob.mx/work/sites/mim/resources/LocalContent/368/2/130820_DS_Farmacutica_ESP.pdf.

Quesada, I., Jáuregui, U., Wilhelm, A., & Delmas, H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos . Estrategias para enfrentar la problemática. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 40(3), 173–180.

Ramos, C. (2006). Los residuos en la industria farmacéutica. (Spanish). *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 37(1), 25–31.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 1268-1287.

Rodrigo, M. A., Cañizares, P., Sánchez-Carretero, A., & Sáez, C. (2010). Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment. *Catalysis Today*, 151(1–2), 173–177.

Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., & Sanz García, J. M. (2006). Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales. CITME.

Rodríguez Ojeda, L. (1999) ‘Probabilidad y Estadística para Ingenieros’, *Escuela Superior Politécnica del Litoral*, p. 752. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Scialdone, O., Randazzo, S., Galia, A., & Silvestri, G. (2009a). Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. *Water Research*, 43(8), 2260–2272.

Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C., & Kaupenjohann, M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the worlds largest wastewater irrigation system Mexico City – Mezquital Valley. *Water Research*, 42, 2124–2134.

Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336–8367.

Snyder, S., Lue-Hing, C., Cotruvo, J., Drewes, J. E., Eaton, A., Pleus, R. C., & Schlenk, D. (2009). Pharmaceuticals in the Water Environment. National Association of Clean Water Environment (NACWA) and Association of Metropolitan Water Agencies (AMWA).

Song, S., Fan, J., He, Z., Zhan, L., Liu, Z., Chen, J., & Xu, X. (2010). Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 55(11), 3606–3613.

Subba Rao, A. N., & Venkatarangaiah, V. T. (2014). Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. 21, 3197-3217.

Tait, K. T. (2001). Industria farmacéutica. OIT (Ed.), Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo.(p. 79.1-79.20).
http://www.mtin.es/es/publica/pub_electronicas/destacadas/enciclo/general/contenido/tomo3/79.pdf.

Unidad de analisis quimico (2017), http://www.icra.cat/files/equipament/SCT-UAQ%2005_2.pdf

Urtiaga, A., Fernandez-Castro, P., Gómez, P., & Ortiz, I. (2014). Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 239(2014), 341–350.

Venegas, M. (2013). Oxidación de antiinflamatorios no esteroideos presentes en agua aplicando peróxido de Hidrógeno luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolitas. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. México. <http://132.248.9.195/ptd2013/enero/098338577/Index.html>.

Watts, R. J., Wyeth, M. S., Finn, D. D., & Teel, A. L. (2008). Optimization of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anode preparation for electrochemical oxidation of organic contaminants in water and wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(1), 31–37.

Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade, F., & Amrane, A. (2013). Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. *Chemical Engineering Journal*, 221, 418–425.

Yinn, J., Zhang, W., Zhang, D., Huo, M., Zhang, Q., & Xie, J. (2016). Electrochemical degradation of chlorobenzene on conductive-diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 68, 71–77.

Yun-Hai, W., Qing-Yun, C., Guo, L., & Xiang-Lin, L. (2012). Anodic Materials with High Energy Efficiency for Electrochemical Oxidation of Toxic Organics in Waste Water. *Industrial Waste*, 2, 33-52.