



# Universidad del Mar

## Campus Puerto Ángel

# Optimización paramétrica de la mineralización electroquímica de hidroxiclороquina en un reactor por lotes

## TESIS

Que para obtener el Grado de Maestro en  
Ciencias Ambientales

Presenta  
Daniel Vásquez Hernández

Director  
Dr. Alejandro Regalado Méndez

Puerto Ángel, Oaxaca. 2023

## **Agradecimientos**

Agradezco a la UMAR, por la oportunidad de aprender y generar conocimientos, por el uso de sus instalaciones y principalmente por el proyecto de investigación “Modelado y optimización de la mineralización electroquímica de fármacos contra el COVID-19 en un reactor electroquímico de flujo con electrodos de diamante dopado con boro”. Con CUP: 2II2104.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por proporcionarme una beca (No. 809459) y con ello poder sustentarme durante el tiempo de esta investigación.

A mi director de tesis, el Dr. Alejandro Regalado Méndez, por todos sus consejos y enseñanzas.

A mis revisores, el Dr. Ever Peralta Reyes y el Dr. Edson Robles Gómez.

A la profesora Ana Cortesio, por su dedicación y amor a la educación.

A toda mi familia, especialmente a mi madre por apoyarme siempre a pesar de la distancia, a mi padre por su apoyo incondicional y, a mis hermanas Su y Ara por su apoyo en todo momento.

A mi familia de posgrado Paco, Tonny, Sol, Pablo, Miry y Dany, que durante estos dos años me dieron ánimo para seguir adelante y enseñaron un mar de cosas.

A mis compañeras Ale y Lau, por su gran amistad y apoyo dentro y fuera del aula.

A Sahian y Melissa, por su gran entusiasmo, trabajo y compañía en el laboratorio.

A mis amigos Pau, Scar, Ada, Liz y Arturo, que durante esta travesía me dieron inspiración y alegría.

A mi Mar, por siempre estar a mi lado y apoyarme en todo momento.

A cada uno de ellos: ¡Gracias por todo!

## Resumen

La presencia de hidroxiclороquina (HCQ) en las aguas residuales aumentó durante el periodo de restricción de la pandemia de COVID-19, ya que la HCQ se ha utilizado de forma intensiva como medicamento contra la malaria y demás enfermedades, además como tratamiento alternativo para COVID-19. Para minimizar la amenaza de problemas ambientales y de salud humana que podría provocar la presencia de HCQ en cuerpos de agua, en este estudio se realizó un tratamiento de soluciones sintéticas que contiene HCQ en un reactor electroquímico por lotes equipado con dos electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB). Se empleó un diseño experimental central compuesto rotatorio (con 17 experimentos,  $2k$  puntos factoriales,  $2k$  puntos axiales y  $k$  puntos centrales) con el objetivo de modelar y optimizar la eficiencia de degradación de HCQ teniendo como factores operacionales la densidad de corriente ( $j$ : [10-120] mA/cm<sup>2</sup>), el pH inicial (pH<sub>0</sub>: [2-12]) y velocidad de agitación ( $\Omega$ : [400-600] rpm) y como respuestas del tratamiento se analizó la eficiencia de remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) ( $\eta_{DQO}$  (%)) y el Consumo de Energía ( $CE$  (kWh/g DQO)). Los principales resultados revelan que ambas respuestas ( $\eta_{DQO}$  y  $CE$ ) han sido modeladas adecuadamente mediante un polinomio cúbico con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9906 y 0.9953, respectivamente. Las condiciones óptimas de operación encontradas por el MSR son: [ $j$ , pH<sub>0</sub>,  $\Omega$ ] = [58.27mA/cm<sup>2</sup>, 10, 550 rpm], que resultaron en un 90.57% y 0.107 kWh/L para  $\eta_{DQO}$  y  $CE$ , respectivamente, y las condiciones óptimas de operación para la optimización convexa son [ $j$ , pH<sub>0</sub>,  $\Omega$ ] = [46.36 mA/cm<sup>2</sup>, 12.04, 584 rpm], que dieron lugar a un 96.42% y 0.086 kWh/L para  $\eta_{DQO}$  y  $CE$ , respectivamente, con un tiempo de electrólisis de 8 h. Adicionalmente, se realizaron tres experimentos adicionales a las condiciones óptimas de operación, donde el error relativo para ambas respuestas ( $\eta_{DQO}$  y  $CE$ ) entre los valores experimentales y predichos fueron de 1.29% y 8.21%, respectivamente. La eficiencia de degradación de HCQ, la mineralización de HCQ y el costo total de operación fueron de 100%, 89.16%, y \$9.55 MXN/L, respectivamente. Finalmente, el tratamiento propuesto en esta investigación podría ser útil para el tratamiento de aguas residuales que contengan un fármaco anti-COVID-19 como la HCQ, ya que es ecológico y relativamente económico dado su bajo consumo de energía, el cual puede ser minimizado mediante el uso de paneles solares.

# ÍNDICE GENERAL

Sección	Página
<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>IV</b>
<b>LISTA DE ACRÓNIMOS</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>VI</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Productos farmacéuticos: Contaminantes del agua</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2 Hidroxicloroquina (HCQ)</b> .....	<b>4</b>
2.2.1 Tratamiento de HCQ en AR.....	5
<b>2.3 Oxidación electroquímica</b> .....	<b>5</b>
2.3.1 Electroodos de diamante dopado con boro (DDB).....	7
<b>2.4 Optimización</b> .....	<b>9</b>
2.4.1 Método de Superficie de Respuesta (MSR).....	9
2.4.2 Optimización convexa.....	10
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	<b>11</b>
<b>3.1 Degradación electroquímica de HCQ</b> .....	<b>11</b>
<b>3.2 Método de Superficie de Respuesta (MSR)</b> .....	<b>14</b>
<b>3.3 Optimización convexa</b> .....	<b>15</b>
<b>4. JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>17</b>
<b>5. HIPÓTESIS</b> .....	<b>18</b>
<b>6. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>6.1 Objetivo general</b> .....	<b>18</b>
<b>6.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>7. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
<b>7.1 Microelectrólisis</b> .....	<b>19</b>
<b>7.2 Sistema experimental para el tratamiento de hidroxicloroquina</b> .....	<b>19</b>
<b>7.3 Soluciones sintéticas de hidroxicloroquina</b> .....	<b>20</b>

<b>7.4 Degradación electroquímica de la hidroxiclороquina .....</b>	<b>20</b>
<b>7.5 Análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....</b>	<b>21</b>
<b>7.6 Degradación de hidroxiclороquina.....</b>	<b>22</b>
<b>7.7 Análisis de Carbono Orgánico Total (COT) .....</b>	<b>22</b>
<b>7.8 Proceso de optimización .....</b>	<b>22</b>
7.8.1 Método de Superficie de Respuesta (MSR) .....	22
7.8.2 Optimización convexa.....	24
7.8.3 Cálculos analíticos.....	24
<b>8. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>26</b>
<b>8.1 Voltamperometría cíclica (VC).....</b>	<b>26</b>
<b>8.2 Caracterización fisicoquímica .....</b>	<b>27</b>
<b>8.3 Optimización de parámetros operacionales .....</b>	<b>27</b>
8.3.1 Modelos y análisis de varianza.....	29
8.3.1.1 Eficiencia de remoción de DQO.....	29
8.3.1.2 Consumo de energía .....	33
8.3.2 Método de superficie de respuesta .....	38
8.3.2.1 Eficiencia de remoción de DQO.....	38
8.3.2.2 Consumo de energía .....	40
8.3.3 Validación .....	43
8.3.4 Optimización convexa.....	44
8.3.4.1 Eficiencia de remoción de DQO.....	44
8.3.4.2 Validación.....	45
<b>8.6 Costo de operación.....</b>	<b>46</b>
<b>8.7 Costo de inversión inicial .....</b>	<b>47</b>
<b>8.8 Cinética de reacción.....</b>	<b>47</b>
8.8.1 Método de superficie de respuesta .....	47
8.8.2 Optimización convexa.....	50
<b>8.9. Discusión de resultados .....</b>	<b>52</b>
<b>8.10 Mineralización de HCQ: Principios de la ingeniería verde .....</b>	<b>55</b>
<b>9. CONCLUSIONES .....</b>	<b>56</b>
<b>Perspectivas a futuro .....</b>	<b>57</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>58</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>66</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mecanismo de oxidación del agua por electrodos de DDB (Michaud., 2003). .....	6
<b>Figura 2.</b> Sistema de microelectrólisis (voltamperometría cíclica). .....	19
<b>Figura 3.</b> Reactor electroquímico por lotes. ....	20
<b>Figura 4.</b> Voltamperograma de la HCQ ( $C_0 = 50$ mg/L).....	26
<b>Figura 5.</b> Voltamperometría cíclica de la HCQ ( $C_0 = 50$ mg/L) .....	27
<b>Figura 6.</b> Curva de perturbación para la $\eta_{DQO}$ ( $X_1=j$ , $X_2=pH_0$ y $X_3=\Omega$ ). .....	32
<b>Figura 7.</b> Valores predichos por el modelo vs datos experimentales. ....	33
<b>Figura 8.</b> Gráfico de Pareto para $\eta_{DQO}$ . .....	33
<b>Figura 9.</b> Curva de perturbación para el $CE$ ( $X_1=j$ , $X_2=pH_0$ y $X_3= \Omega$ ). .....	35
<b>Figura 10.</b> Valores predichos por el modelo vs datos experimentales para el $CE$ . ....	36
<b>Figura 11.</b> Gráfico de Pareto para $CE$ . ....	36
<b>Figura 12.</b> Gráficas de superficie de respuesta para $\eta_{DQO}$ . ....	39
<b>Figura 13.</b> Gráficas de superficie de respuesta para el $CE$ . .....	41
<b>Figura 14.</b> Región óptima de operación para la $\eta_{DQO}$ y $CE$ . .....	41
<b>Figura 15.</b> Grado de deseabilidad para el conjunto óptimo de operación. ....	43
<b>Figura 16.</b> Gráficas de contorno para $\eta_{DQO}$ . ....	44
<b>Figura 17.</b> Espectros UV-Vis de la degradación de HCQ, MSR.....	48
<b>Figura 18.</b> Eficiencia de remoción de HCQ, DQO y COT.....	49
<b>Figura 19.</b> Espectros UV-Vis de la degradación de HCQ, OC. ....	50
<b>Figura 20.</b> Eficiencia de remoción de HCQ, DQO y COT.....	51
<b>Figura 21.</b> Grado de combustión electroquímica ( $\phi$ ) de la HCQ. ....	52
<b>Figura 22.</b> Cinética de la degradación de HCQ. ....	67
<b>Figura 23.</b> Cinética de la remoción de DQO. ....	67
<b>Figura 24.</b> Cinética de remoción de COT.....	68
<b>Figura 25.</b> Cinética de degradación de HCQ.....	68
<b>Figura 26.</b> Cinética de remoción de DQO. ....	69
<b>Figura 27.</b> Cinética de remoción COT. ....	69

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas de la HCQ. ....	4
<b>Tabla 2.</b> Potencial redox de diferentes agentes oxidantes .....	6
<b>Tabla 3.</b> Ventajas y desventajas varios tipos de electrodos anódicos.....	8
<b>Tabla 4.</b> Tratamientos en la degradación de HCQ Bensalah <i>et al.</i> , 2020. ....	11
<b>Tabla 5.</b> Características fisicoquímicas de las muestras, antes y después del tratamiento (Araújo <i>et al.</i> , 2022). ....	12
<b>Tabla 6.</b> Resumen de los resultados de varios tratamientos electroquímicos de HCQ.....	12
<b>Tabla 7.</b> Ejemplos del uso del MSR en la optimización del tratamiento de contaminantes	14
<b>Tabla 8.</b> Ejemplos del uso de la optimización convexa en el tratamiento de contaminantes. ....	15
<b>Tabla 9.</b> Valores y niveles de los parámetros de operación.....	21
<b>Tabla 10.</b> Características de las soluciones sintéticas y propiedades fisicoquímicas de HCQ .....	27
<b>Tabla 11.</b> Factores y Respuestas; diseño experimental CCR. ....	28
<b>Tabla 12.</b> ANOVA para $\eta_{DQO}$ . ....	31
<b>Tabla 13.</b> ANOVA para el CE.....	34
<b>Tabla 14.</b> Valores del índice de sensibilidad para $\eta_{DQO}$ y <i>CE</i> .....	37
<b>Tabla 15.</b> Criterios de optimización. ....	38
<b>Tabla 16.</b> Criterios de deseabilidad. ....	42
<b>Tabla 17.</b> Validación de respuestas predichas vs respuestas experimentales.....	43
<b>Tabla 18.</b> Optimización convexa no-lineal de $\eta_{DQO}$ con diferentes métodos numéricos.....	45
<b>Tabla 19.</b> Validación de respuestas predichas vs respuestas experimentales.....	46
<b>Tabla 20.</b> Costos de inversión inicial.....	47
<b>Tabla 21.</b> Cinética de reacción.....	50
<b>Tabla 22.</b> Cinética de reacción.....	51
<b>Tabla 23.</b> Degradación electroquímica de HCQ bajo varias condiciones de operación.....	53

## LISTA DE ACRÓNIMOS

**ANOVA:** Análisis de varianza.

**AR:** Aguas residuales.

**AS:** Active-set (conjunto activo).

**CE:** Contaminantes emergentes.

**COE:** Contaminantes orgánicos emergentes.

**COT:** Carbón Orgánico Total.

**DCCR:** Diseño Central Compuesto Rotatorio.

**DCC:** Diseño Central Compuesto.

**DDB:** Diamante Dopado con Boro.

**DOE:** Diseño de experimentos.

**DQO:** Demanda Química de Oxígeno.

**F-value:** Valor de distribución de Fisher.

**IP:** Interior point (Punto interior).

**MSR:** Método de Superficie de Respuesta.

**OMS:** Organización Mundial de la Salud.

**p-value:** Medida de probabilidad.

**PEOA:** Procesos electroquímicos de oxidación avanzada.

**POA:** Procesos de oxidación avanzada.

**PTAR:** Plantas de tratamiento de aguas residuales

**SQP:** Sequential Quadratic Programming (programación cuadrática secuencial).

**SFA:** Sulfato ferroso amoniacal.

**VC:** Voltamperometría Cíclica.



## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_e$ : Área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ).

$d$ : Deseabilidad.

$E$ : Potencial (V).

$CE$ : Consumo de energía (kWh/g DQO).

$C_0$ : Concentración inicial.

$C_e$ : Consumo eléctrico.

$C_{electrolito}$ : Costo electrolito.

$\eta_{HCQ}$ : Eficiencia de degradación de hidroxiclороquina (%).

$\eta_M$ : Eficiencia de mineralización (%)

$\eta_{DQO}$ : Eficiencia de remoción de DQO (%).

$FD$ : Factor de dilución

$H_2SO_4$ : Ácido sulfúrico.

$h$ : horas.

$HCQ$ : Hidroxiclороquina.

$I$ : Intensidad de corriente (A).

$L$ : Litros

$j$ : Densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

$M$ : Molaridad.

$\text{min}$ : minutos.

$Na_2SO_4$ : Sulfato de sodio.

$NaOH$ : Hidróxido de sodio.

$\text{nm}$ : nanómetros.

***Q***: Flujo (L/min)

***pH<sub>0</sub>***: Potencial de hidrogeno inicial.

***R<sup>2</sup>***: Coeficiente de determinación.

***rpm***: Revoluciones por Minuto.

***t***: Tiempo de reacción (h).

***T***: Temperatura

***U***: Voltaje de la celda (V).

***V<sub>s</sub>***: Volumen de la solución (L).

***λ***: Eigenvalores.

***q***: Cantidad de reactivo utilizado (g).

***Ω***: Velocidad de agitación (rpm).

***°C***: Grados Celsius.

***Φ***: Precio del electrolito (\$ MXN)

# 1. INTRODUCCIÓN

A lo largo del tiempo el hombre ha afrontado diversas enfermedades y problemas de salud; desde finales del 2019 a mediados del 2023 se vivió un fenómeno a nivel global sin precedentes, debido a la pandemia por el coronavirus SARS-CoV-2, y con ello afectaciones tanto en salud como a nivel económico, social y ambiental (Behera, 2021; Deng & Peng, 2020).

Desde el inicio de la pandemia al 25 de junio del 2023, tan solo en México el número de contagios fue de 7,633,355 y defunciones 346,336 (Conacyt, 2023). Como medida de acción para disminuir los contagios y la tasa de muerte, diferentes investigadores (químicos farmacéuticos, epidemiólogos, infectólogos, virólogos, etc.) alrededor del planeta produjeron e implementaron métodos de combate contra la enfermedad COVID-19 provocada por el SARS-CoV-2. Entre los tratamientos contra el COVID-19 más sobresalientes por su efecto positivo, se encuentran aquellos que emplean los medicamentos cloroquina (Şimşek *et al.*, 2020) e hidroxicloroquina (Calderón *et al.*, 2020). No obstante, la organización mundial de la salud (OMS) no recomendó el uso de estos productos farmacéuticos para la atención contra el COVID-19, ya que, su efectividad era poca. Sin embargo, dada la magnitud y alcance de la enfermedad, un elevado número de instituciones del sector salud, tales como clínicas, hospitales y centros COVID de diversas naciones entre ellas México y Estados Unidos de América, utilizaron como recurso de emergencia la hidroxicloroquina (HCQ) en el tratamiento de COVID-19 con el objetivo de reducir el número de muertes (Colson *et al.*, 2020; Segura Alba *et al.*, 2020; Lasheras & Santabárbara, 2020).

La HCQ se consideró como posible medicamento para el tratamiento del COVID-19 debido a sus características desinflamatorias (McCreary & Pogue, 2020) y a su efectividad contra la malaria (Ben-Zvi *et al.*, 2012), además de que es utilizada en el tratamiento de enfermedades de tipo inflamatorio como la artritis reumatoide, la fiebre de Query, la enfermedad de Whipple y el lupus eritematoso sistémico (Lee *et al.*, 2011) . Por ello, el consumo mundial de HCQ aumentó considerablemente, lo que originó un aumento de su presencia en aguas residuales (AR) y, por ende, provocó un impacto ambiental (Rosenfeld & Feng, 2011; Tang *et al.*, 2023).

Debido a sus propiedades fisicoquímicas (alta solubilidad y baja biodegradabilidad), la HCQ tiene un potencial alto para persistir y bioacumularse (Dabić *et al.*, 2019). Por lo cual, es difícil su remoción en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) convencionales, que usualmente emplean procesos fisicoquímicos (coagulación, floculación, etc.) y biológicos (lodos activados), de modo que tan solo se logra un 6% de remoción de HCQ por este método (Kuroda *et al.*, 2021). Aunque los tratamientos fisicoquímicos alcanzan altas eficiencias de remoción, estos tienen costos altos de operación; por lo que, los procesos de oxidación avanzados (POA's) que consisten en reacciones oxido-reducción para la generación de agentes oxidantes (ozono, peróxido de hidrogeno, radicales hidroxilo, etc.), han demostrado ser apropiados para remover contaminantes emergentes, como la HCQ, ya que pueden lograr porcentajes de degradación mayores al 90% (Petrović *et al.*, 2003).

Los POA's son un conjunto de procesos que utilizan principalmente el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) para la oxidación de contaminantes (Enache *et al.*, 2009), entre los cuales están los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA), que han demostrado ser una tecnología efectiva para la degradación de HCQ. Sin embargo, estos procesos requieren como reactivo único la energía eléctrica, lo cual ha provocado la búsqueda de las condiciones óptimas de operación con el fin de mejorar los procesos electroquímicos y disminuir su consumo de energía (Bensalah *et al.*, 2020, de Araújo *et al.*, 2022).

En esta investigación se obtuvieron las condiciones óptimas de operación para la mineralización de HCQ en un reactor por lotes equipado con dos electrodos de diamante dopado con boro (DDB); aplicando el método de superficie de respuesta (MSR) y la optimización convexa, con el objetivo de maximizar la eficiencia de mineralización (EM) y la eficiencia de remoción de DQO ( $\eta_{\text{DQO}}$ ) con un mínimo consumo de energía ( $CE$ , kWh/g DQO). Para este propósito, se empleó un diseño experimental central compuesto rotatorio (CCR) (Regalado-Méndez *et al.*, 2020), el cual permitió encontrar las combinaciones óptimas dentro de los intervalos de densidad de corriente: 10-120 mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub>: 2-12 (Bensalah *et al.*, 2020) y velocidad de agitación: 400-600 rpm (Peralta *et al.*, 2018).

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Productos farmacéuticos: Contaminantes del agua

Los medicamentos han jugado un papel importante en la salud de la población mundial, ya que son ampliamente conocidos por sus propiedades para aliviar el dolor, curar o controlar enfermedades (Moreno-Ortiz *et al.*, 2013). El consumo excesivo de los medicamentos conlleva a la contaminación de fuentes de agua, debido a que el cuerpo humano excreta una fracción considerable del medicamento consumido a través de la orina y heces fecales, los cuales son llevados por el sistema de alcantarillado a plantas de tratamiento de aguas residuales o en el peor escenario a cuerpos de agua (Elorriaga *et al.*, 2012). Sin embargo, los productos farmacéuticos no eran estimados como contaminantes ambientales, puesto que no se tenía información acerca de su acumulación y efectos en suelo, agua, aire, tejidos animales y vegetales. Fue en los años setenta que se generaron las primeras investigaciones de AR en Estados Unidos de América para ácido clofíbrico, pero fue hasta la década de los noventa cuando la contaminación por fármacos tuvo mayor auge (Cartagena, 2011).

Los productos farmacéuticos residuales son un riesgo ambiental latente. Actualmente se conocen cada vez más fármacos o medicamentos con efectos tóxicos en diferentes especies, tales como alteraciones en el ciclo reproductivo de peces, selección y desarrollo de cepas bacterianas resistentes, estimulación en la reproducción de mejillones, reducción de la capacidad de depredación en peces, entre otros efectos (Quesada *et al.*, 2009; INFAC, 2016).

Igualmente, se han encontrado estimaciones de riesgo por el consumo no intencional de estos contaminantes, sobre todo por el consumo de agua potable, verduras, carnes, pescados, lácteos y tubérculos contaminados (INFAC, 2016). Aunque las concentraciones en las que se encuentran estos contaminantes son pequeñas y parecen insignificantes, es preocupante su exposición a largo plazo, ya que pueden causar daños como cáncer, reacciones alérgicas y alteraciones del sistema endócrino (Tejada *et al.*, 2014; Tang *et al.*, 2023).

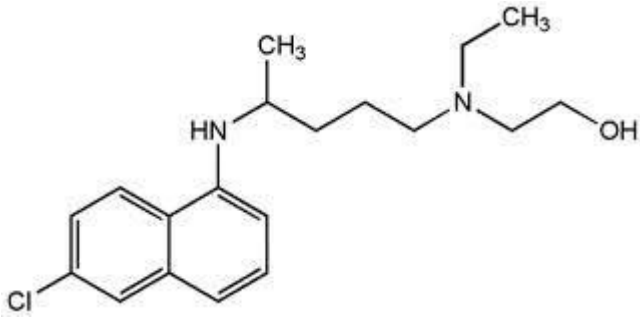
## 2.2 Hidroxicloroquina (HCQ)

El (RS)-2-[[4-[(7-cloroquinolin-4-il)-amino]-pentil]-(etil)-amino]-etanol, comercialmente conocido como hidroxicloroquina (HCQ) o plaquenil, es una molécula de la familia de las quinolinas, antimalárico de síntesis del grupo de las 4-aminoquinolinas (Yu *et al.*, 2018; Sigma-Aldrich, 2021).

En la Tabla 1 se muestran las propiedades fisicoquímicas de la HCQ (Sigma-Aldrich, 2021).

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de la HCQ.

Propiedad	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O	Fórmula química
No. CAS	118-42-3	
Peso molar	335.872 g/mol	
Punto de fusión	90 °C	
Intervalo de pH	3.5 – 5.5	
Solubilidad	86 mg/mL	
LogK <sub>ow</sub>	3.03	
Tiempo de vida media	30-50 días	

CC(CCCCN(CCCO)C1=NC2=CC=CC=C2C=C1Cl)C

La HCQ es usada en el tratamiento de la artritis reumatoidea, artritis crónica juvenil (Fox, 1993), el lupus eritematoso discoide y sistémico (Lee *et al.*, 2011), la fotodermatosis, el tratamiento de ataques agudos de malaria no complicada y en la profilaxis de infecciones por *Plasmodium vivax*, *P. falciparum*, *P. ovale* y *P. malarie* (Ben-Zvi *et al.*, 2012). Recientemente se ha empleado como fármaco de emergencia para el tratamiento de COVID-19 (Lasheras & Santabárbara, 2020).

La eliminación de HCQ del cuerpo del consumidor es lenta, el tiempo de vida terminal promedio es de 22.4 días en sangre y 123.5 días en plasma (Kouznetsov & Torres, 2008); se metaboliza parcialmente en el hígado a metabolitos etilados, el 40-50% de la HCQ se excreta por vía renal, mientras que del 16-21% se excreta por la orina como fármaco inalterado, el 5% por la piel y el 24-25% se elimina a través de las heces (Furst, 2007). Este fármaco es altamente tóxico y puede causar convulsiones, coma o paro cardíaco en ingestas superiores a los 220 mg/kg (Vázquez-Rodríguez *et al.*, 2017).

### 2.2.1 Tratamiento de HCQ en AR

Debido a las propiedades fisicoquímicas de los CE (poca o muy alta solubilidad y baja biodegradabilidad) no pueden ser tratados eficientemente en PTAR's convencionales. En este sentido, se ha reportado que solo el 6% de HCQ puede ser tratado en PTAR's convencionales (Kuroda *et al.*, 2021), por lo que, los POA's resultan ser los más apropiados para la degradación de este tipo de contaminantes (Petrović *et al.*, 2003).

Hasta el día de hoy el número de investigaciones que se han desarrollado para obtener información sobre la electro-oxidación de la HCQ en medio acuoso son escasas. Los pocos estudios existentes hacen uso de la electro-oxidación por voltamperometría cíclica y cronoamperometría (Arguelho *et al.*, 2003). La electro-oxidación demostró ser una herramienta de alta utilidad y eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos como la HCQ (Bensalah *et al.*, 2020; de Araújo *et al.*, 2022; Tang *et al.*, 2023) y a su poco consumo de energía eléctrica (Peralta-Reyes *et al.*, 2020). Cabe mencionar que este tipo de reacciones (electro-oxidación) se considera como un proceso verde, ya que, no necesita el uso de reactivos o catalizadores, ya que emplea como único reactivo la energía eléctrica (Regalado-Méndez *et al.*, 2020), en donde, el flujo de energía ( $e^-$ ) es el reactivo verde que genera la electrólisis (Frontana-Uribe *et al.*, 2010), adicionalmente la energía consumida puede ser suministrada por fuentes de energía renovables (paneles solares).

Una propiedad importante de la electrooxidación es que la degradación de sustancias se lleva a cabo por su reacción con radicales  $\bullet\text{OH}$  que se forman en el área o superficie del electrodo de DDB, de acuerdo con la siguiente reacción (Enache *et al.*, 2009):



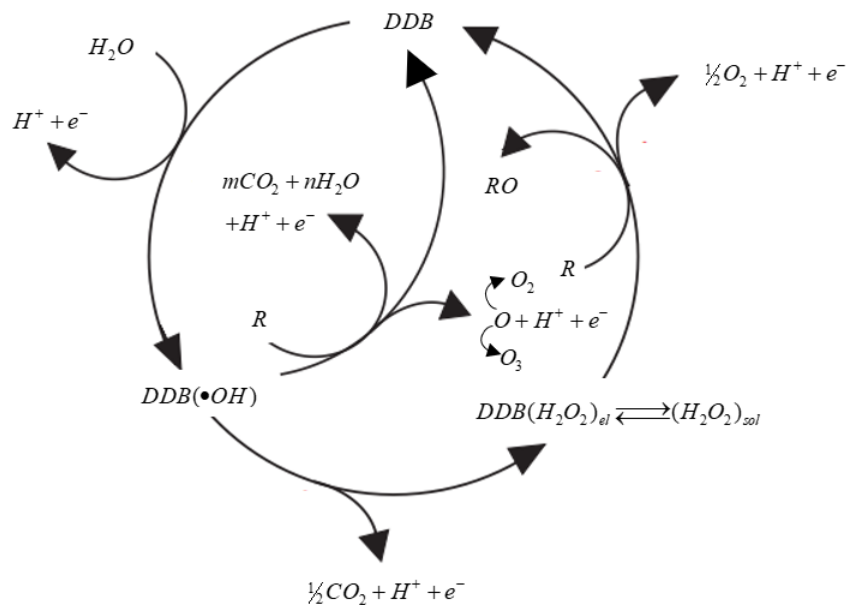
### **2.3 Oxidación electroquímica**

El proceso de oxidación electroquímica por transferencia de oxígeno en compuestos orgánicos se fundamenta en la formación de especies intermediarias altamente reactivas u oxidantes, como lo son los radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), los cuales tienen un potencial redox alto, posicionándolos solo por debajo del flúor (Tabla 2) (Forero *et al.*, 2005; Chiva Vicent *et al.*, 2017).

**Tabla 2. Potencial redox de diferentes agentes oxidantes**

Especie	Potencial redox (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Dióxido de cloro	1.27
Oxígeno	1.23

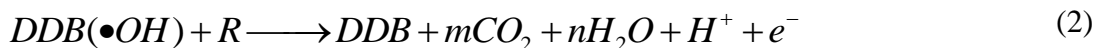
En la Figura 1 se muestra el mecanismo de producción de radicales hidroxilo cuando se emplean electrodos de DDB.



**Figura 1.** Mecanismo de oxidación del agua por electrodos de DDB (Michaud., 2003).

Como se observa en la Figura 1, los radicales  $\bullet OH$  producidos por los electrodos de DDB a partir de la oxidación del agua, pérdida de electrones y formación de hidronios, los radicales  $\bullet OH$  permiten oxidar compuestos orgánicos y contaminantes hasta su mineralización completa, obteniendo como productos finales  $CO_2$  y  $H_2O$ . La ecuación (2) refleja la reacción de mineralización de un compuesto orgánico ( $R$ ) empleando electrodos de DDB.





Sin embargo, los radicales  $\bullet OH$  generados pueden estar implicados en cuatro reacciones paralelas:

1. Oxidación del electrolito soporte: en el caso del sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ), los radicales hidroxilo electro generados reaccionan con el sulfato de sodio provocando la formación del radical sulfato y el ion persulfato (Ganiyu & Martínez-Huitl, 2019).
2. Formación de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ): Los radicales hidroxilo pueden reaccionar con otro radical hidroxilo para formar  $H_2O_2$ .
3. Producción de ozono ( $O_3$ ): Ocurre por la oxidación del oxígeno atómico.
4. Corrosión de los electrodos de DDB: Por combustión del electrodo de DDB a  $CO_2$  durante la polarización anódica en densidades de corriente altas (Michaud., 2003).

### 2.3.1 Electrodo de diamante dopado con boro (DDB)

Desde principios del siglo XIX se han usado ampliamente electrodos clásicos elaborados con carbono en electroquímica industrial y analítica; entre los que se encuentran los electrodos de grafito, carbón vítreo y negro de carbón. Sus principales ventajas son: tienen un costo bajo, son electroquímicamente inertes, poseen una amplia ventana de potencial y actividad electrocatalítica diversa para reacciones de oxidación-reducción. Son utilizados en la producción de metales, condensadores, almacenamiento de energía eléctrica en baterías y soportes de catalizadores (Montilla *et al.*, 2014).

Los electrodos de diamante son los electrodos más nuevos a base de carbono con excelentes propiedades electroquímicas. La unión de los átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  en un arreglo cristalino le otorgan al diamante una alta dureza, baja conductividad eléctrica, nula reactividad química, y alta movilidad electrónica, entre otras propiedades (Song *et al.*, 2010; Montilla *et al.*, 2014). El diamante es un semi conductor de banda ancha, con una brecha superior a 6 eV, lo que convierte en un aislante eléctrico. No obstante, la introducción de átomos dopantes en su estructura (usualmente boro o nitrógeno) le brinda conductividad eléctrica (Švancara *et al.*, 2009; Montilla *et al.*, 2014).

Los electrodos de DDB son estimados como los mejores ánodos para la oxidación anódica, debido a su alta producción de radicales hidroxilo, entre otras de sus características más importantes están: buena conductividad eléctrica, estabilidad química y electroquímica, amplia ventana de potencial y de degradación electroquímica, no son tóxicos, larga durabilidad, alta eficiencia de corriente y superficies micro-estructuralmente estables, las cuales hacen que los electrodos de DDB sean idóneos para la formación de radicales hidroxilo en reacciones electroquímicas, que permiten la degradación y mineralización completas de compuestos orgánicos (García-Segura *et al.*, 2015; Montilla *et al.*, 2014). En la electro-oxidación se han empleado diversos electrodos, en la Tabla 3 se describen las ventajas y desventajas de varios tipos de electrodos en relación con otros electrodos anódicos empleados en el tratamiento de contaminantes (Muddemann *et al.*, 2019).

*Tabla 3. Ventajas y desventajas varios tipos de electrodos anódicos.*

<b>Material anódico</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Pt	Alta estabilidad química, alta proporción de oxidación directa, bajo sobrevoltaje en la producción de oxígeno.	Caro.
PbO <sub>2</sub>	Costo factible, alto rendimiento de corriente, eficiente es los procesos de electro-oxidación, bajo sobrevoltaje en la producción de oxígeno.	Susceptible a corrosión, peligroso para la salud y el ambiente.
Ti	Estable	Pasivo y de costo alto.
SnO <sub>2</sub>	Mayor rendimiento de ozono, química y electroquímicamente inerte.	Caro y susceptible a la corrosión.
DDB	Ventana de potencial muy amplia, estabilidad a la corrosión, superficie inerte (químicamente no reactiva), elevada conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica, baja capacitancia, estabilidad electroquímica.	Costo alto.

Otra característica muy importante es que, los ánodos de DDB son electrodos que poseen una baja interacción con los radicales  $\bullet\text{OH}$  generados en el área de contacto (García-Orozco *et al.*, 2020), lo que representa que, cuanto más pequeña sea la interacción del radical hidroxilo con el electrodo, más grande será de efectividad de la oxidación (Moreira *et al.*, 2017).

## 2.4 Optimización

La optimización clásica, también conocida como programación matemática está conformada por un conjunto de resultados o respuestas, métodos analíticos y numéricos enfocados en identificar al mejor candidato o solución de entre un conjunto de alternativas, sin tener que evaluar y enumerar explícitamente todas las alternativas. Se enfoca en determinar una función objetivo para maximizar o minimizar la respuesta; generalmente la respuesta es un indicador de tipo ganancia, costo, producción, eficiencia, etc. (Iván *et al.*, 2018).

### 2.4.1 Método de Superficie de Respuesta (MSR)

El MSR es una herramienta eficaz para optimizar procesos en los que no se cuenta con modelos determinísticos, o sea, procesos que no están representados por ecuaciones diferenciales ordinarias, parciales o con restricciones algebraicas. El MSR está conformado por cuatro fases: (1) El diseño experimental, (2) Modelado matemático, (3) Búsqueda de un conjunto óptimo y (4) Representación gráfica (3-D). Los diseños de experimentos (DOE's) más comunes en la optimización de procesos de electro-oxidación de contaminantes son: el Diseño Central Compuesto Rotatorio (CCR) (Regalado-Méndez *et al.*, 2020), el de Box-Behnken (Hu *et al.*, 2020) y el de Taguchi (Yousefi *et al.*, 2018). En este caso el diseño de experimentos seleccionado fue el CCR el cual está conformado por puntos factoriales ( $2^k$ ),  $2k$  puntos centrales, y  $2k$  puntos axiales, donde  $k$  representa los factores o variables que afectan el proceso o acción. Una vez elegido el DOE junto con sus variables independientes y obtenidas las respuestas, se llevan a modelar; los procesos de electro-oxidación pueden ser modelados por un polinomio lineal, de segundo orden o superior, para este caso de estudio la ecuación (3) (Regalado-Méndez *et al.*, 2020) representa el modelo.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{n-1} \beta_{ii} x_i^3 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i^2 x_j \quad (3)$$
$$+ \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{m=j+1}^n \beta_{ijm} x_i x_j x_m + \varepsilon$$

Donde las respuestas ( $\eta$ ) son los parámetros medibles tales como la eficiencia de remoción y consumo de energía específica, entre otros; los valores  $x$  son los parámetros de operación,  $\beta$  son los coeficientes de regresión y  $\varepsilon$  es el error. Los parámetros  $\beta$  de la ecuación polinomial se pueden calcular mediante regresión paso por paso. Este tipo de regresión es una

combinación de regresiones hacia adelante y hacia atrás, comenzando con dos pasos hacia adelante. A través de un análisis de varianza (ANOVA) de los datos experimentales se encuentra la validez del modelo ajustado. El efecto significativo de los valores  $\beta$  pueden comprobarse mediante una prueba de significancia estadística ( $p \leq 0.05$ ). Además, el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), indicará el grado de ajuste del modelo polinomial (Regalado-Méndez *et al.*, 2020).

#### 2.4.2 Optimización convexa

Un problema usual en la optimización de programación no-lineal es un problema de optimización convexa en el que la función objetivo ( $J(X)$ ) es una función no-lineal y el conjunto factible es un conjunto convexo, tal como el que se muestra en la ecuación (4) (Nocedal & Wright, 2006). Concretamente, un problema de optimización de una función no-lineal es el problema de encontrar algún logro  $x^* \in \Omega$ . Si tal punto existe, se denomina solución óptima.

$$\begin{aligned}
 & \min J(X) \\
 & X \\
 & \text{sujeto a :} \\
 & \quad c(X) \leq 0 \\
 & \quad c_{eq}(X) = 0 \\
 & \quad A \cdot X \leq b \\
 & \quad A_{eq} \cdot X = b_{eq} \\
 & \quad l_b \leq X \leq u_b
 \end{aligned} \tag{4}$$

Donde  $J(X)$  es la función objetivo y regresa un escalar;  $b$  y  $b_{eq}$  son vectores;  $A$  y  $A_{eq}$  son matrices;  $c(X)$  y  $c_{eq}(X)$  son funciones que regresan vectores y que pueden ser no-lineales;  $X$ ,  $l_b$  y  $u_b$  pueden ser vectores o matrices.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 Degradación electroquímica de HCQ

Con base en la literatura existente, la degradación de HCQ en diferentes matrices de agua (reales y sintéticas) se ha llevado a cabo mediante fotólisis (Dabić *et al.*, 2019), radiación gamma (Boujelbane *et al.*, 2022), fotocátalisis (da Silva *et al.*, 2021) y por métodos electroquímicos. A continuación, se resumen los hallazgos de tres estudios en los que se efectuó la degradación electroquímica de HCQ, que son de particular interés como antecedentes de la presente investigación.

Bensalah *et al.*, 2020, estudiaron la degradación electroquímica de HCQ en soluciones sintéticas, mediante tecnologías electroquímicas avanzadas: oxidación electroquímica (OE), OE con radiación UV (OE-UV) y OE asistida con sonicación (OE-S), en la Tabla 4 se resumen los resultados obtenidos.

**Tabla 4.** Tratamientos en la degradación de HCQ Bensalah *et al.*, 2020.

Experimento	Parámetros	Resultados
OE	Ánodo DDB V = 600 mL Q = 3.3 L/min	100% degradación de HCQ = 300 min.
OE-UV	Lámpara UV de mercurio: $\lambda=254$ nm, 15 W.	100% degradación de HCQ = 60 min
OE-S	Generador ultrasónico: 40 mm de diámetro, 100 nm de longitud, 12 W/cm <sup>2</sup> , potencia de 9 W.	100% de degradación de HCQ = 180 min

Se observó un menor tiempo de degradación en el sistema OE-UV, empleando una radiación de 254 nm (lámpara de 15 W), con el que se obtuvo un 80% de mineralización en un tiempo de 300 min, empleando las condiciones de  $[HCQ_0] = 250$  mg/L,  $j = 20$  mA/cm<sup>2</sup>,  $pH_0 = 7.1$ ,  $T = 25$  °C y empleando como electrolito soporte 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por otro lado, el tratamiento OE-S fue más rápido que el tratamiento solo de OE, lo que indica que el acoplamiento del sonicador fue de utilidad para el tratamiento.

De Araújo *et al.*, 2022, investigaron la oxidación electroquímica de HCQ en muestras reales de agua, en donde lograron la degradación completa de HCQ con todas las densidades de corriente aplicadas; en cambio para el parámetro de DQO no fue total, las remociones fueron significativas con 68%, 71% y 84%, utilizando 15 mA/cm<sup>2</sup>, 30 mA/cm<sup>2</sup> y 45 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Las condiciones iniciales de las muestras fueron: [HCQ<sub>0</sub>] = 26.7 mg/L, pH<sub>0</sub> = 7.6, DQO = 58.0 mg/L. En la Tabla 5 se describen los resultados obtenidos para cada una de las densidades de corriente aplicadas.

**Tabla 5.** Características fisicoquímicas de las muestras, antes y después del tratamiento (Araújo *et al.*, 2022).

Parámetro mg/L	Muestra contaminada	Tratamiento electroquímico		
		15 mA/cm <sup>2</sup>	30 mA/cm <sup>2</sup>	45 mA/cm <sup>2</sup>
[HCQ]	26.7	>1.46	>1.46	>1.46
pH	7.6	2.7	2.0	2.0
DQO	58.0	18.0	16.0	0.8

Se observa que al aumentar la densidad de corriente existe una mayor disminución de DQO, lo que indica que el empleo de una densidad de corriente de 45 mA/cm<sup>2</sup> dio lugar a la mayor producción de radicales hidroxilo, lo que resultó en una mayor remoción de DQO.

Tang *et al.*, 2023, realizaron el tratamiento de electro oxidación para HCQ a una concentración de 200 mg/L, obteniendo una degradación de HCQ del 95.85%, una remoción de COT = 82.94% y DQO = 77.66%. Empleando las siguientes condiciones iniciales:  $j = 20$  mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub> = 7 y T = 20 °C.

En la Tabla 6 se resumen los parámetros y resultados de las investigaciones antes mencionadas.

**Tabla 6.** Resumen de los resultados de varios tratamientos electroquímicos de HCQ.

Referencia	Parámetros	Electrodos	Resultados
Bensalah <i>et al.</i> , 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Celda de flujo electroquímico (por lotes).</li> <li>• V = 600 mL.</li> <li>• Q = 3.3 L/min.</li> <li>• T = 25 °C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ánodo: DDB.</li> <li>• Cátodo: Acero inoxidable.</li> <li>• Área: 78 cm<sup>2</sup>,</li> <li>• Distancia: 9 mm.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 100 % de degradación de HCQ.</li> <li>• 80% de mineralización.</li> </ul>

---

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>[\text{HCQ}_0] = 250 \text{ mg/L}</math></li> <li>• <math>j = 20 \text{ mA/cm}^2</math>.</li> <li>• <math>\text{pH}_0 = 7.1</math>.</li> <li>• <math>t = 300 \text{ min}</math>.</li> <li>• Electrolito: <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> 0.05 M</li> <li>• Sistema electroquímico acoplado con UV.</li> </ul>		
De Araújo <i>et al.</i> , 2022	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reactor por lotes.</li> <li>• <math>V = 250 \text{ mL}</math>.</li> <li>• <math>[\text{HCQ}_0] = 26.7 \text{ mg/L}</math></li> <li>• <math>\text{pH}_0 = 7.6</math></li> <li>• <math>t = 120 \text{ min}</math>.</li> <li>• <math>j = 45 \text{ mA/cm}^2</math></li> <li>• Electrolito: <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0.1 M</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ánodo: DDB.</li> <li>• Cátodo: Titanio.</li> <li>• Área: <math>13.5 \text{ cm}^2</math>.</li> <li>• Distancia: 2 cm.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 100% de degradación de HCQ.</li> <li>• Remoción de DQO = 84%.</li> </ul>
Tang <i>et al.</i> , 2023	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reactor por lotes</li> <li>• <math>V = 250 \text{ mL}</math>.</li> <li>• <math>[\text{HCQ}_0] = 200 \text{ mg/L}</math></li> <li>• <math>T = 20 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>• <math>\text{pH}_0 = 7</math></li> <li>• <math>\Omega = 200 \text{ rpm}</math>.</li> <li>• <math>j = 20 \text{ mA/cm}^2</math></li> <li>• <math>t = 180 \text{ min}</math></li> <li>• Electrolito: <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> 0.05 M</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ánodo: <math>\text{Ti}/(\text{Ti,Zr})\text{N}/\text{PbO}_2</math>.</li> <li>• Cátodo: Acero inoxidable.</li> <li>• Área:</li> <li>• Distancia: 2 cm.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Degradación HCQ = 95.85%</li> <li>• COT = 82.94%</li> <li>• DQO = 77.66%</li> </ul>

---

Tanto en las investigaciones de Bensalah *et al.*, 2020 como la de Araújo *et al.*, 2022, se obtuvo un 100% de degradación de HCQ empleando como ánodos electrodos de DDB, además de obtener una remoción mayor al 80% de DQO y COT. Sin embargo, sus investigaciones tienen diferencias notables como el tipo de reactor, cátodo empleado, volumen de agua tratada, densidad de corriente y tiempo de electrólisis. Por otro lado, Tang *et al.*, 2023 emplean un ánodo mejorado de  $\text{Ti}/(\text{Ti,Zr})\text{N}/\text{PbO}_2$  el cual muestra una gran eficiencia de remoción, si bien no alcanza la degradación completa de HCQ. Cabe señalar que Tang *et al.* usaron valores similares de densidad de corriente, electrolito soporte y  $\text{pH}_0$  que Bensalah *et al.* No obstante que las tres investigaciones obtuvieron resultados muy buenos de remoción del contaminante, ninguna fue sometida a un proceso de optimización

con el fin de mejorar el proceso y disminuir el consumo de energía. En este sentido, solo optaron por elegir el mejor resultado obtenido sin hacer un análisis estadístico más riguroso.

### 3.2 Método de Superficie de Respuesta (MSR)

El MSR se ha aplicado en la optimización de procesos de degradación de contaminantes, empleando variables y diseño de experimentos diversos (Box-Behnken, CCR, etc.), En la Tabla 7 se muestran algunos ejemplos.

**Tabla 7.** Ejemplos del uso del MSR en la optimización del tratamiento de contaminantes.

Referencia	Tratamiento-contaminante	Variables	Tipo de diseño	Condiciones optimas	Respuestas
Del Ángel Sánchez <i>et al.</i> , 2015	Optimización de degradación fotocatalítica de naranja de metilo.	pH: 3-11 [Cat]: 0.1 – 1 g/L [NM]: 10-30 ppm	Box - Behnken	pH = 6.0 [NM] = 17.78 ppm	ED = 95.42%
Priyadharshini & Bakthavatsalam, 2016	Optimización en la degradación de fenol utilizando <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	[Algas]: 2 – 4 g/L [Fenol]: 0.8 – 1.6 g/L TR: 1-5 días	Plackett-Burman.	[Algas] = 4 g/L [Fenol] = 0.8 g/L TR: 4 días	ED <sub>FENOL</sub> = 97%
Ibarra-Taquez <i>et al.</i> , 2018	Optimización en el tratamiento de AR de la industria del café.	pH: 2.5 – 4.7 [Fe <sup>3+</sup> ]: 100 – 500 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 3000 – 6000 mg/L	Box - Behnken	pH = 3.73 [Fe <sup>3+</sup> ] = 500 mg/L pH = 2.8 [Fe <sup>3+</sup> ] = 281.5 mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 6000 mg/L	ER <sub>DQO</sub> = 80.5% ER <sub>COL</sub> = 85.3%
Wang <i>et al.</i> , 2019	Optimización de la degradación de sulfanilamida por Fenton.	pH: 5 - 9 [Fe <sup>3+</sup> ]: 1 – 3 nM	Box-Behnken	pH = 6.45 [Fe <sup>3+</sup> ] = 2.96 nM	ED = 94.65%



		[CaO <sub>2</sub> ]: 1 – 3 nM		[CaO <sub>2</sub> ] = 2.33 nM	
Regalado- Méndez <i>et al.</i> , 2020	Optimización de la electro- degradación de ibuprofeno	pH: 5 -11 I: 3 – 4 A Q: 0.5 – 1.5 L/min	Central compuesto rotatorio	pH = 12.29 I = 3.26 A Q = 1 L/min	EM = 91.59%

En la mayoría de los diseños experimentales se designan parámetros que son importantes en el proceso de degradación, tales como el pH inicial, la concentración del contaminante, la concentración de catalizador, la densidad de corriente, y el caudal o velocidad de agitación, con el fin de obtener un cierto número de experimentos y con ello obtener una lista de respuestas (eficiencia de degradación, consumo de energía, etc.), para después analizar dicho conjunto de datos y poder optimizar el proceso, obteniendo un punto óptimo (condiciones óptimas). Es importante resaltar que no existe o no se ha empleado hasta el momento el MSR en la optimización del proceso de degradación electroquímica de HCQ.

### 3.3 Optimización convexa

Actualmente existen pocos trabajos que emplean la optimización convexa en la degradación de contaminantes. Para este tipo de optimización se han empleado principalmente los diseños experimentales central compuestos. En la Tabla 8 se describen los resultados de varias investigaciones que usaron la optimización convexa.

**Tabla 8.** Ejemplos del uso de la optimización convexa en el tratamiento de contaminantes.

Referencia	Tratamiento- contaminante	Variables	Tipo de diseño	Condiciones óptimas	Respuestas
Zhang <i>et al.</i> , 2017	Optimización de la oxidación electro-fenton en AR de coque		Central compuesto	pH = 4.05 $j = 30.9 \text{ mA/cm}^2$ [Fe <sup>2+</sup> ] = 0.35 mg/L	ER <sub>TOC</sub> = 73.8%
J. Song <i>et al.</i> , 2019	Optimización del tratamiento por ósmosis	pH: 0.6–7.3 C/Fe (superficie):	Central compuesto	pH = 3.8 C/Fe (superficie) = 7177143.8	ER <sub>DQO</sub> = 86.9%

	inversa	en	372,164 –		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1687.6	
	lixiviados		1,002,836		mg/L	
			[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:659 –			
			2340 mg/L			
Regalado- Méndez <i>et al.</i> , 2023	Optimización de la degradación de cloroquina	pH: 3.7–11.2 <i>j</i> : 34-185 mA/cm <sup>2</sup> Q: 0.58 – 1.42 L/min	Central compuesto rotatorio	pH = 5.38 <i>j</i> = 34.4 mA/cm <sup>2</sup> Q = 1.42 L/min	ED <sub>CQ</sub> = 89.3% ER <sub>DQO</sub> = 51.6% EM = 53.1%	=

En la Tabla 8 se observa que no hay ningún trabajo en el que se haya empleado la optimización convexa en el proceso de mineralización de HCQ. Lo más parecido es el estudio de Regalado-Méndez *et al.*, 2023, en el cual se degradó cloroquina (CQ), el cual es un fármaco de la misma familia que la HCQ. Regalado-Méndez *et al.* emplearon un diseño experimental central compuesto rotatorio en el que se consideraron tres factores operacionales (pH, *j* y *Q*), y se obtuvieron como respuestas la eficiencia de degradación de CQ, la eficiencia de remoción de DQO y la eficiencia de mineralización. En dicho estudio el punto óptimo encontrado fue en un pH ácido de 5.38, una densidad de corriente situada en el rango inferior (34.4 mA/cm<sup>2</sup>) y una velocidad de caudal en el rango superior (1.42 L/min). El uso de tales parámetros óptimos en el proceso de degradación electroquímica de CQ permitió obtener altos valores de remoción (89.3%, 51.6% y 53.1, respetivamente), lo que demostró que el método de optimización convexa es útil y eficiente en los procesos electroquímicos, sin necesidad de efectuar muchos experimentos.

## 4. JUSTIFICACIÓN

La HCQ es un fármaco que se utiliza para la prevención y tratamiento de diversas enfermedades; en el periodo del año 2019 al 2023, la HCQ se empleó en instituciones del sector salud a nivel mundial, como recurso de emergencia para el tratamiento de COVID-19 con el fin de minimizar la tasa de mortandad (Cairolí y Espinosa, 2020; Colson *et al.*, 2020; Lasheras & Santabárbara, 2020).

El considerable uso de HCQ conlleva a su presencia en aguas residuales, se han reportado concentraciones de hasta 26.7 mg/L (de Araújo *et al.*, 2022), por lo cual, se puede establecer como un contaminante emergente (Rosenfeld & Feng, 2011). La HCQ es un fármaco tóxico, que puede causar convulsiones, como paro cardíaco en ingestas superiores a los 220 mg/kg; (Kouznetsov & Torres, 2008; Vázquez-Rodríguez *et al.*, 2017), y con ello causar efectos significativos al ambiente.

Debido a las consecuencias negativas que esta puede tener en organismos vivos, es necesario el tratamiento de las AR que contengan HCQ. Estas AR pueden provenir de hospitales, la industria farmacéutica, clínicas, etc. Dada su alta persistencia y poca biodegradabilidad de la HCQ (Dabić *et al.*, 2019), hacen que su remoción en plantas de tratamiento de AR convencionales sea difícil, deficiente, y poco factible (Kuroda *et al.*, 2021). De lo anterior se desprende que, el uso de los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA) sea una opción apropiada para la remoción eficiente y rentable de contaminantes emergentes, como la HCQ, debido a que estos procesos alcanzan degradaciones superiores al 90% y a que funcionan utilizando como único reactivo verde a la energía eléctrica (Petrović *et al.*, 2003).

De acuerdo con lo antes mencionado, se observa que dentro de las áreas de oportunidad se encuentra la optimización del proceso de mineralización de la HCQ mediante el MSR y el método de optimización convexa, ya que no se ha estudiado sistemáticamente hasta ahora, con dos electrodos de DDB (cátodo y ánodo). Aun cuando existen estudios de electro-oxidación de la HCQ en los que se emplean ánodos de grafito, platino y DDB para producir radicales hidroxilo como agente oxidante, no se ha realizado la optimización de dichos procesos, sobre todo por el hecho de que esta tecnología es capaz de producir eficientemente radicales  $\bullet\text{OH}$  en la superficie del ánodo, los cuales tienen un poder oxidativo mayor que el

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y otros agentes oxidantes para la degradación de compuestos orgánicos con estructuras químicas resistentes a la degradación como la HCQ (García-Orozco *et al.*, 2020).

## 5. HIPÓTESIS

Mediante el MSR y la optimización convexa se obtendrán las condiciones óptimas de operación de un reactor electroquímico por lotes equipado con electrodos de DDB, las cuales permitirán obtener una mineralización de HCQ superior al 80%.

## 6. OBJETIVOS

### 6.1 Objetivo general

Modelar y optimizar el proceso de degradación electroquímica de HCQ, en un reactor electroquímico por lotes, mediante optimización convexa y el MSR.

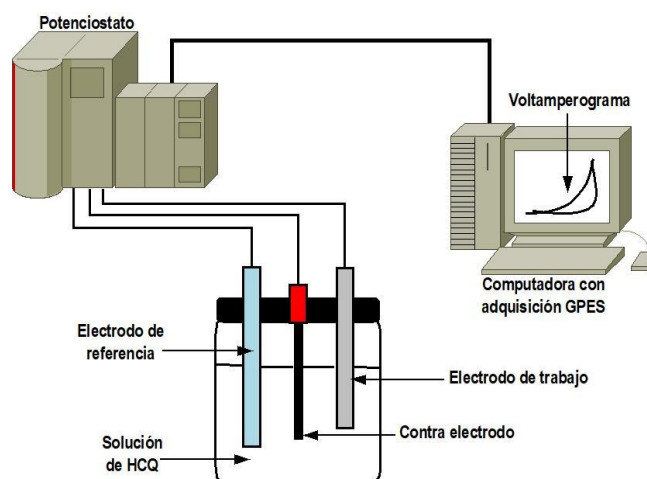
### 6.2 Objetivos específicos

1. Determinar el tipo de reacción que sufre la HCQ por microelectrólisis.
2. Realizar la caracterización fisicoquímica de las soluciones sintéticas de HCQ.
3. Evaluar la mineralización electroquímica de la HCQ en un reactor por lotes con base en un diseño experimental central compuesto rotatorio (DCCR) teniendo como parámetros de operación la densidad de corriente ( $j$ ), el pH<sub>0</sub>, y la velocidad de agitación ( $\Omega$ ), y como variables de respuesta la eficiencia de degradación de HCQ ( $\eta_{\text{HCQ}}$ ) la eficiencia de remoción de la DQO ( $\eta_{\text{DQO}}$ ), y el consumo de energía ( $CE$ ).
4. Modelar el proceso de degradación de HCQ mediante un polinomio cúbico con interacciones de las variables por medio de un análisis de varianza (ANOVA).
5. Encontrar las condiciones óptimas de operación del proceso de degradación de HCQ por optimización convexa y el MSR.
6. Validar experimentalmente las condiciones óptimas de operación del proceso de degradación de hidroxicloquina.

## 7. MATERIALES Y MÉTODOS

### 7.1 Microelectrólisis

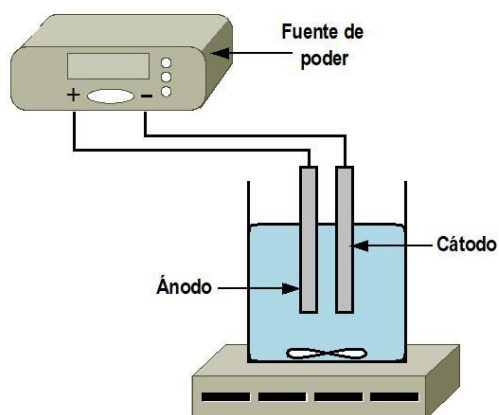
Se utilizó el método de voltamperometría cíclica para determinar el tipo de reacción que sufre la HCQ. Para tal fin, se prepararon 100 mL de una solución sintética con una concentración de 50 mg/L de HCQ. La solución sintética se colocó en una celda de 100 mL de tres electrodos, los cuales se conectaron a un Potenciostato Galvanostato Autolab® 30 (Figura 2), conectado a una computadora con interfase para adquisición de datos GPES. El electrodo de DDB se usó como electrodo de trabajo con 1 cm<sup>2</sup> de área de contacto con la solución; como contra electrodo se empleó una barra de grafito y como electrodo de referencia, un electrodo de Ag/AgCl (Ruíz *et al.*, 2019). Para obtener el voltamperograma de la reacción que ocurrió en la microcelda electroquímica se aplicó un barrido de potencial de -1.0 a 1.6 V con una velocidad de barrido de 0.05 V/s a un pH de 5.98 (Arguelho *et al.*, 2003). Posteriormente, los resultados, se analizaron y graficaron en una computadora con interfase GPES.



*Figura 2. Sistema de microelectrólisis (voltamperometría cíclica).*

### 7.2 Sistema experimental para el tratamiento de hidroxiclороquina

La degradación de la HCQ se realizó en un reactor electroquímico por lotes (Figura 3) con un volumen de 0.6 L, dos electrodos DDB soportados en Nb de Metaken<sup>TM</sup> Co., con un área geométrica de 20 cm<sup>2</sup>, una separación de 10 mm entre sí y un agitador magnético. La energía fue suministrada por una fuente de poder tipo DC de salida única marca Gwinstek. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 25 °C y presión atmosférica (Regalado-Méndez *et al.*, 2018).



**Figura 3.** Reactor electroquímico por lotes.

### 7.3 Soluciones sintéticas de hidroxiclороquina

Para los experimentos se preparó una solución sintética (0.6 L) de HCQ a una concentración de 50 mg/L con base en el estudio de Bensalah *et al.*, 2020. Cada solución sintética se preparó agregando los reactivos a un matraz aforado de 0.6 L en una solución 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de acuerdo con los resultados reportados por Peralta-Reyes *et al.*, 2020. La solución de HCQ se homogeneizó hasta no percibir partículas suspendidas. Las soluciones se prepararon justo antes de realizar cada experimento. El pH de la solución sintética de HCQ se ajustó con soluciones de 0.1 M NaOH o 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 7.4 Degradación electroquímica de la hidroxiclороquina

La degradación electroquímica de la HCQ se llevó a cabo en el sistema experimental descrito anteriormente (Figura 3). Para cada experimento se usaron 0.6 L de una solución sintética de HCQ en un reactor batch de cristal de 1 L. La velocidad de agitación ( $\Omega$ ) se reguló con un agitador magnético.

Las variables estudiadas fueron  $j$ ,  $\text{pH}_0$  y  $\Omega$  de acuerdo con la Tabla 9. La degradación de la HCQ se cuantificó mediante un análisis de DQO. Para ello, se tomó una muestra (20 mL) al inicio y después de 5 h de electrólisis para cada condición operativa. La eficiencia de remoción de la DQO ( $\eta_{\text{DQO}}$ ), el consumo de energía ( $CE$ ) y la eficiencia de degradación ( $\eta_{\text{HCQ}}$ ) se reportaron para el número total de experimentos (17 pruebas), de acuerdo con el diseño experimental CCR, para posteriormente realizar el proceso de optimización.

El intervalo de densidad de corriente fue seleccionado con base en las densidades de corrientes típicas aplicadas en procesos electroquímicos (Maldonado *et al.*, 2020),  $j$  que van de 20 a 200 mA/cm<sup>2</sup>. El pH es una variable importante para los procesos electroquímicos, por lo que el intervalo que se seleccionó está de acuerdo con las propiedades hidrofílicas y lipofílicas de la HCQ (Regalado-Méndez *et al.*, 2020). En este estudio se seleccionó un pH en el intervalo de 2-12 (Arguelho *et al.*, 2003). Otro parámetro muy importante fue la velocidad de agitación ( $\Omega$ ) de 400 a 600 rpm (Peralta *et al.*, 2018). En la tabla 9 se resumen los intervalos de operación de cada uno de los parámetros antes mencionados. En cuanto al tiempo de reacción, los estudios de Bensalah *et al.*, 2020 y Midassi *et al.*, 2020, emplearon tiempos de reacción de hasta 5 h, por lo que, para este estudio se sugirió un tiempo de electrólisis de 5 h para evaluar el reactor por lotes utilizado.

**Tabla 9.** Valores y niveles de los parámetros de operación.

Parámetros de operación	Niveles				
	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	10.0	32.5	64.5	96.5	120.0
pH <sub>0</sub>	2.0	4.5	7.0	9.5	12.0
$\Omega$ (rpm)	400	450	500	550	600

## 7.5 Análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El análisis de la DQO se determinó mediante el método estándar para el análisis de agua y aguas residuales descrito por Baird *et al.*, 2017. La técnica consiste, en la oxidación de la materia orgánica utilizando dicromato de potasio como agente oxidante en presencia de ácido sulfúrico. La disolución acuosa se calienta bajo reflujo durante 2 h a 150 °C. Posteriormente, se determinó la cantidad del dicromato sin reaccionar titulando con una disolución de hierro (III). Finalmente, la DQO se calculó a partir de la diferencia entre el dicromato añadido inicialmente y el dicromato encontrado tras la oxidación (ecuación (5)).

$$\eta_{DQO} = \frac{(V_{SFA-B} - V_{SFA-M}) \times N_{SFA} \times 8000}{V_M} \times FD[=] \left( \frac{mgO_2}{L} \right) \quad (5)$$

Donde  $V_{SFA-B}$  es el volumen de sulfato ferroso amoniacal usado en el blanco,  $V_{SFA-M}$  es igual al volumen del sulfato ferroso amoniacal usado en la muestra,  $N_{SFA}$  la normalidad del sulfato ferroso amoniacal,  $V_M$  es el volumen de la muestra, 8000 es el peso miliequivalente de oxígeno por 1000 ml/L y  $FD$  el factor de disolución aplicado a la muestra.

## 7. 6 Degradación de hidroxiclороquina

La degradación de la HCQ se estudió mediante mediciones por espectrofotometría UV-Vis (PerkinElmer Lamda 265) para así determinar la eficiencia de degradación del contaminante ( $\eta_{HCQ}$ ). Para ello, se tomaron muestras de 10 mL al inicio y después de 5 h de tiempo de electrólisis para cada condición de operación. La longitud de onda para el análisis de HCQ se obtuvo a 343 nm, la cual corresponde a la máxima absorbancia de HCQ en la región espectral UV-Vis (Singh *et al.*, 2015; Xiong *et al.*, 2021).

## 7.7 Análisis de Carbono Orgánico Total (COT)

El análisis COT, es un método empleado para medir el nivel de mineralización. Para esta investigación se tomaron 20 mL de muestra al tiempo inicial (sin tratamiento) y 20 mL de muestra al tiempo final, la medición de COT se llevó a cabo utilizando un analizador Shimadzu, el cual consiste en la oxidación catalítica a alta temperatura (680 °C) de la muestra en disolución, según la NMX-AA-187-SCFI-2021. En la ecuación (6) se muestra que el COT es la diferencia entre el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI).

$$COT = CT - CI \quad (6)$$

## 7.8 Proceso de optimización

En esta investigación el proceso de optimización se dividió en dos etapas. En la primera etapa, se encontraron las condiciones óptimas de operación del proceso de mineralización para la HCQ por el MSR y, en la segunda etapa, se determinaron las condiciones óptimas de operación del proceso de mineralización de la HCQ por el método de optimización convexa.

### 7.8.1 Método de Superficie de Respuesta (MSR)

El diseño experimental central compuesto (CC) empleado en esta investigación fue un diseño factorial de dos niveles (-1, +1) ( $2^k$  completo, donde  $k$  es el número de parámetros de operación) (Wei *et al.*, 2011), aumentando con  $k+1$  puntos centrales (0) y  $2k$  puntos axiales con dos niveles ( $-\alpha, +\alpha$ ). Un diseño experimental central compuesto rotatorio (CCR), es aquel en el que la varianza de la respuesta predicha en cualquier punto depende solo de la distancia del punto formado desde los puntos centrales del diseño y un diseño experimental CCR tiene cinco niveles para cada factor ( $-\alpha, -1, 0, +\alpha, +1$ ) (Regalado-Méndez *et al.*, 2020). El diseño rotatorio proporciona uniformidad en el error de predicción y se logra mediante la elección



adecuada de  $\alpha$  ( $\alpha = 2^{k/4}$ ) (Yahiaoui *et al.*, 2012). Para este estudio,  $k = 3$ , dado que se estudiaron tres parámetros de operación (pH<sub>0</sub>,  $j$  y  $\Omega$ ). Por tanto,  $\alpha = 1.6817$ .

Los parámetros de operación a evaluar pueden ser codificados mediante la ecuación (7):

$$X_i = \frac{x_i - x_{i,0}}{\Delta x_i} \quad (7)$$

Donde  $X_i$  es el factor,  $x$  son los valores del factor y  $\Delta x$  es el intervalo entre valores.

El número de experimentos fue realizado con base en el diseño experimental seleccionado (CCR), que fue de 17 experimentos. Adicionalmente, los resultados que se obtuvieron en términos de los tres factores de respuesta medidos (variables dependientes), a saber, la eficiencia de degradación ( $\eta_{HCQ}$ , factor de respuesta 1), la eficiencia de remoción de la DQO ( $\eta_{DQO}$ , factor de respuesta 2) y el consumo de energía específica en kWh/(g DQO) ( $CE$ , factor de respuesta 3), los cuales están en función de los tres parámetros de operación elegidos (pH<sub>0</sub>,  $j$  y  $\Omega$ ).

Una vez obtenidas las respuestas de los 17 experimentos (8 puntos axiales, 6 puntos factoriales y 3 puntos centrales) derivados del diseño CCR elegido, los parámetros de operación seleccionados se analizaron empleando un polinomio de tercer orden con interacciones (ecuación (3)) con base en una regresión de tipo paso a paso (step-wise regression) para obtener los valores  $\beta$ .

La determinación de los parámetros óptimos operacionales para lograr la máxima  $\eta_{HCQ}$  y  $\eta_{DQO}$ , con un mínimo de  $CE$  fue realizada con base en los modelos polinomiales ajustados de las respuestas ( $\eta_{DQO}$ ,  $\eta_{HCQ}$  y  $CE$ ) dadas por la ecuación (3) usando el software Design Expert® V. 10. La información que se introdujo al software fueron los resultados de los 17 experimentos. Para concluir con el proceso de optimización, se seleccionó un objetivo para cada factor de operación (densidad de corriente, velocidad de agitación y pH inicial) y respuestas ( $\eta_{DQO}$ ,  $\eta_{HCQ}$  y  $CE$ ) del menú del software. Este objetivo puede ser: maximizar, minimizar, seleccionar dentro del intervalo, ninguno (solo para respuestas) y establecer un

valor exacto (solo factores). Además, se debe proporcionar un límite mínimo y un límite máximo para cada parámetro; igualmente se asignó un peso particular a cada función objetivo para ajustar la forma de su función de deseabilidad particular.

Finalmente, una vez realizado el proceso de optimización, se obtuvieron gráficas de superficie (gráficas en 3D), las cuales representarán las superficies de respuesta más importantes. Estas gráficas permitieron evaluar los efectos de la interacción entre los parámetros de operación. Además, se pudieron generar gráficas de contorno (gráficas 2D) para distinguir en las superficies de respuesta e indicar qué interacciones entre los parámetros son significativas.

### 7.8.2 Optimización convexa

En esta metodología de optimización se utilizó el polinomio ajustado obtenido ( $\eta$ ) en la sección de la optimización por el MSR, el cual se empleó como función-objetivo. En este punto es necesario:

- a. Probar que la función objetivo ( $\eta$ ) es cóncava.
- b. Proceder a la solución de la función-objetivo mediante métodos numéricos (punto interior (PI), programación cuadrática secuencial (PCS) y conjunto activo (CA)) y el *Toolbox fmincon*.

A continuación, el problema de optimización convexa no-lineal se resolvió en el programa MATLAB® V. 2017a con base en diferentes métodos numéricos (IP, SQP, AS y el *Toolbox fmincon*). De esta manera, se obtuvo el punto máximo de  $-\eta$ , con los correspondientes valores de  $X$  (parámetros de operación en términos de variable codificada).

### 7.8.3 Cálculos analíticos

La eficiencia de remoción de DQO ( $\eta_{DQO}$ ) se basó en las concentraciones de la muestra inicial ( $DQO_{inicial}$ ) y de la muestra final ( $DQO_{final}$ ) obtenida después del tiempo de electrolisis. La eficiencia de remoción total se calculó de acuerdo con la ecuación (8) (Estrada-Vázquez *et al.*, 2019).

$$\eta_{DQO}(\%) = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100 \quad (8)$$

La eficiencia de degradación de HCQ ( $\eta_{HCQ}$ ) se basa en diferencia de concentraciones de HCQ inicial y final (ecuación (9)):

$$\eta_{HCQ}(\%) = \frac{[HCQ]_0 - [HCQ]_t}{[HCQ]_0} \times 100 \quad (9)$$

El consumo de energía específico ( $CE$ ) para la oxidación anódica de los compuestos orgánicos se pudo calcular a partir de los valores de la DQO utilizando la relación (ecuación (10)) (Ben Osman *et al.*, 2023):

$$CE(kWh(gDQO)^{-1}) = \frac{I \times E \times t}{\Delta DQO \times V} \quad (10)$$

Donde  $I$  es la corriente aplicada que fluye entre el ánodo y el cátodo,  $E$  es el voltaje promedio de la celda,  $t$  es el tiempo de electrólisis (h),  $\Delta DQO$  es el decaimiento de DQO (mg/L) y  $V$  es el volumen de la solución tratada (L).

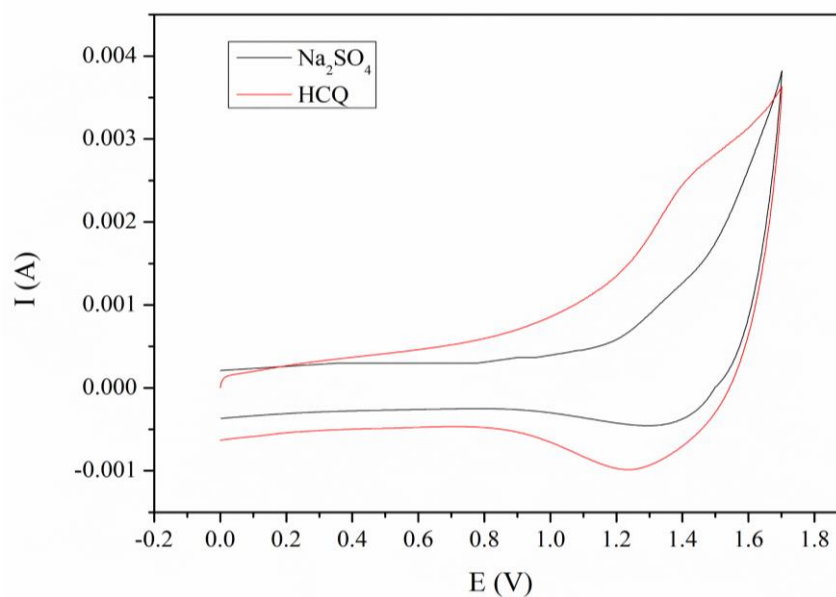
## 8. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la mineralización electroquímica de HCQ en un reactor por lotes.

### 8.1 Voltamperometría cíclica (VC)

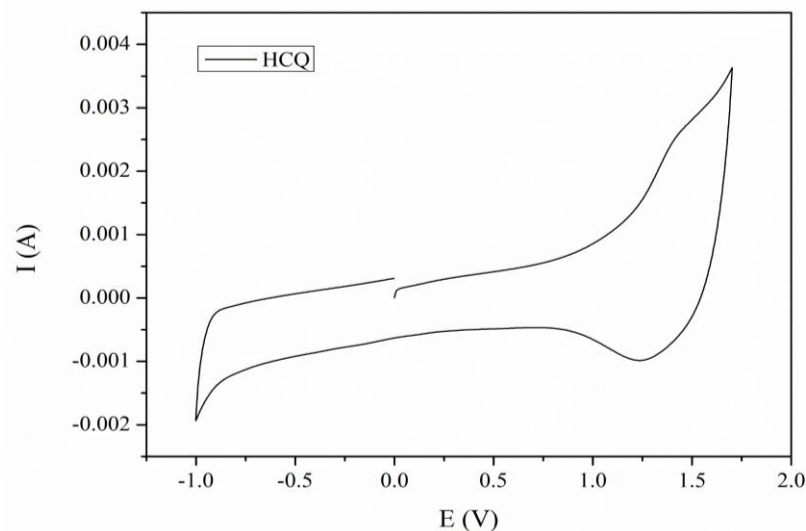
El primer objetivo específico de esta investigación es determinar el tipo de reacción que sufre la HCQ por microelectrólisis, empleando un electrodo de DDB como electrodo de trabajo, mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC).

En la Figura 4, se muestra el voltamperograma de la microelectrólisis de la HCQ, para el cual se utilizó una concentración de 50 mg/L. El voltamperograma reveló que la HCQ presentó un pico de oxidación en el intervalo de potencial de 1.2 a 1.6 V y corriente de 0.001 a 0.003 A, aproximadamente.



**Figura 4.** Voltamperograma de la HCQ ( $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ )

Esto significa que el electrodo de trabajo oxida a la HCQ, por tanto, que la degradación de la HCQ se da por una oxidación usando el electrodo de DDB. Igualmente, demuestra que no existe reversibilidad de la reacción, ya que el voltamperograma obtenido no presentó ningún pico de reducción como se observa en la Figura 5.

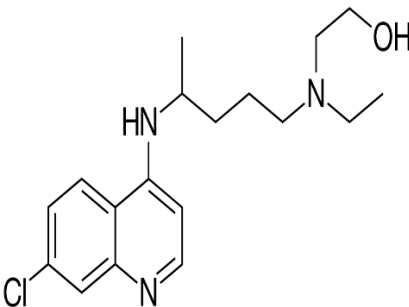


**Figura 5.** Voltamperometría cíclica de la HCQ ( $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ )

## 8.2 Caracterización fisicoquímica

En la Tabla 10 se presentan las propiedades fisicoquímicas más importantes de la HCQ, así como varios parámetros iniciales de la solución de HCQ a una concentración de 50 mg/L, para la caracterización se utilizaron un multiparámetro Hanna HI98194 y un turbidímetro Hanna HI98703.

**Tabla 10.** Características de las soluciones sintéticas y propiedades fisicoquímicas de HCQ.

Molécula de hidroxiclороquina	Características de las soluciones sintéticas				
	[HCQ] (mg/L)	pH	Conductividad ( $\mu\text{s/cm}$ )	Turbidez (NTU)	DQO ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ )
	50	8.3	13,310	0.34	141
	Propiedades fisicoquímicas				
Propiedad	Valor				
Peso molar (g/mol)	335.87				
Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	90				
Solubilidad en agua (g/ml) a $25^{\circ}\text{C}$	86				
Formula condensada: $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{O}$	Log $K_{ow}$				3.03
No. CAS: 118-42-3	$\lambda_{max}$ (nm)				343

## 8.3 Optimización de parámetros operacionales

Los datos obtenidos a partir de los 17 experimentos que conforman el diseño experimental CCR se presentan en la Tabla 11. Se empleó el software Design Expert® versión 10.0 para

procesar las respuestas del proceso de degradación de HCQ. Se puede ver que la mayor  $\eta_{HCQ}$  fue de 99.99%, con un consumo de energía de 2.252 kWh/(g DQO), valores que fueron obtenidos en el ensayo 10 (punto factorial:  $j = 97 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}_0 = 10$ ,  $\Omega = 450 \text{ rpm}$ ). Por otro lado, la menor  $\eta_{HCQ}$  fue de 70.877%, con un consumo de energía específico de 0.329 kWh/(g DQO), obtenidos en el ensayo 14 (punto axial:  $j = 9.841 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}_0 = 7$ ,  $\Omega = 500 \text{ rpm}$ ).

En relación con la remoción de DQO, se obtuvo que el mayor porcentaje de remoción de DQO fue de 75.86%, con un consumo de energía específico de 3.956 kWh/(g DQO) en el ensayo 13 (punto axial:  $j = 119.158 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}_0 = 7$ ,  $\Omega = 500 \text{ rpm}$ ), mientras que el menor porcentaje de remoción de DQO fue de 29.63% con un consumo de energía de 0.329 kWh/(g DQO), obtenidos en el ensayo 14 (punto axial:  $j = 9.841 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}_0 = 7$ ,  $\Omega = 500 \text{ rpm}$ ), el cual coincide con el menor valor de  $\eta_{HCQ}$ .

*Tabla 11. Factores y Respuestas; diseño experimental CCR.*

Num. Ensayo	Tipo de espacio	j mA/cm <sup>2</sup>	pH <sub>0</sub>	$\Omega$ rpm	$\eta_{HCQ}$ (%)	$\eta_{DQO}$ (%)	CE kWh / (gDQO)
1	Central	64.5	7	500	99.869	54.76	1.437
2	Factorial	97	4	450	99.782	60.34	1.819
3	Central	64.5	7	500	99.556	53.49	1.428
4	Axial	64.5	12.045	500	99.984	48	1.335
5	Factorial	32	10	450	98.78	44.44	1.008
6	Axial	64.5	1.954	500	99.866	39.41	1.494
7	Factorial	97	10	550	99.574	62.86	2.77
8	Central	64.5	7	500	99.071	55	1.493
9	Factorial	32	10	550	98.225	52.94	0.683
<b>10</b>	<b>Factorial</b>	<b>97</b>	<b>10</b>	<b>450</b>	<b>99.999</b>	<b>68.29</b>	<b>2.252</b>
11	Axial	64.5	7	415.91	99.891	53.7	1.168
12	Factorial	32	4	450	96.414	60.53	0.517
<b>13</b>	<b>Axial</b>	<b>119.158</b>	<b>7</b>	<b>500</b>	<b>99.178</b>	<b>75.86</b>	<b>3.956</b>
<b>14</b>	<b>Axial</b>	<b>9.841</b>	<b>7</b>	<b>500</b>	<b>70.877</b>	<b>29.63</b>	<b>0.329</b>
15	Axial	64.5	7	584.089	99.894	73.81	1.466
16	Factorial	97	4	550	99.864	33.33	4.64
17	Factorial	32	4	550	94.682	57.58	0.637

Aunque los ensayos 13 y 14 señalan que el parámetro más importante en la  $\eta_{HCQ}$  y  $\eta_{DQO}$  es la densidad de corriente ( $j$ ), ya que con estos se obtienen la más alta remoción (ensayo 13) y la menor remoción (ensayo 14), y la  $j$  es el único factor que cambia entre dichos experimentos, 119.158 mA/cm<sup>2</sup> y 9.841 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Se realizó un análisis estadístico (ANOVA) para confirmar la significancia de los tres parámetros respecto a las respuestas de  $\eta_{DQO}$  y  $CE$ . La respuesta de  $\eta_{HCQ}$  no se contempló para el análisis estadístico y modelado, ya que los resultados fueron consistentes y no mostraron una variación significativa dado a que la eficiencia de degradación en la mayoría de los experimentos fue cercana el 100%. Los resultados de dichos ANOVA se presentan a continuación.

### 8.3.1 Modelos y análisis de varianza

A continuación, se muestran los polinomios (modelos) y ANOVA's obtenidos a partir del DCCR para las respuestas de  $\eta_{DQO}$  y  $CE$ .

#### 8.3.1.1 Eficiencia de remoción de DQO

Las ecuaciones (11) y (12), representan los modelos de la eficiencia de remoción de DQO obtenido por el MSR, tanto en su forma codificada como la no codificada (valores naturales). Donde  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ , representan la  $j$ , pH<sub>0</sub> y  $\Omega$ , respectivamente.

#### Codificado

$$\eta_{DQO} = 54.03 + 13.74X_1 + 2.28X_2 + 5.98X_3 + 7.28X_1X_2 - 4.75X_1X_3 + 4.13X_2X_3 - 3.35X_2^2 + 3.74X_3^2 - 9.34X_1^2X_3 - 12.58X_1X_2^2 \quad (11)$$

#### No codificado

$$\eta_{DQO} = 529.18 - 0.74x_1 - 51.21x_2 - 1.44x_3 + 0.68x_1x_2 - 0.002x_1x_3 + 0.03x_2x_3 + 2.38x_2^2 + 0.001x_3^2 - 9.22 \times 10^{-7} x_1^2x_3 - 0.04x_1x_2^2 \quad (12)$$

En ocasiones los modelos matemáticos no son significativos para representar los resultados o un proceso, por lo que el análisis de varianza o ANOVA nos permite evaluar la calidad de ajuste de un modelo. Este análisis estadístico contempla diversos valores, entre los cuales

está el valor de probabilidad ( $P$ ), que tiene un valor establecido de  $P < 0.05$  para indicar que el modelo es estadísticamente significativo; igualmente el valor de distribución de Fisher ( $F$ ), que tiene un valor mínimo tabulado de 2.84 requerido para cumplir con un 95% de confianza. Ambos parámetros estadísticos nos indican y comprueban si las variables y sus interacciones son significativas.

De acuerdo con los resultados obtenidos por el ANOVA para la  $\eta_{DQO}$  (Tabla 12), los valores de  $F$  son: 63.19 para el modelo, 261.08 para la  $j$ , 17.41 para el  $pH_0$  y 49.4 para la  $\Omega$ . Estos datos confirman que el modelo y las variables están bien ajustadas y son significativas, ya que tienen valores mayores que lo mínimo tabulado (2.84) para el nivel de confianza; además, todos los factores son significativos, debido a que los once valores considerados (incluyendo el modelo) tienen valores de  $P$  menores a 0.05, lo cual señala un buen ajuste y significancia del modelo en relación con los datos experimentales.

Respecto a los valores de los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) obtenidos de los resultados experimentales y predichos, éstos fueron de 0.9906 y 0.8286 para  $R^2$  y el  $R^2_{pred}$ , respectivamente, los cuales están razonablemente de acuerdo con el  $R^2_{adj}$  de 0.9749; debido a que la diferencia entre el  $R^2$  y el  $R^2_{adj}$  es inferior a 0.2. La precisión adecuada mide la relación señal/ruido y es deseable que sea de un valor superior a 4. En este caso se obtuvo una relación de 28.407, lo cual indica una señal adecuada y que este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

El valor del coeficiente de varianza (C.V.) es menor al 10%, lo que indica que el modelo es reproducible. Igualmente, el valor de  $F$  del modelo de 63.19 implica que el modelo es significativo y que solo hay una probabilidad del 0.01% de que se produzca un valor  $F$  tan grande debido al ruido.



Tabla 12. ANOVA para  $\eta_{DQO}$ .

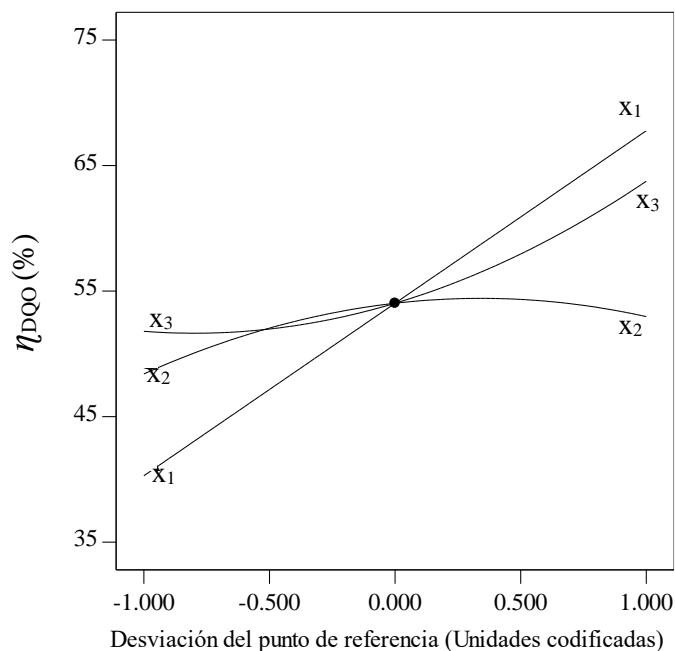
Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Valor $F$	$P$ (valor de probabilidad) $P>F$
<b>Modelo</b>	2586.46	10	258.65	63.19	<0.0001 <b>significativo</b>
$X_1$	1068.61	1	1068.61	261.08	<0.0001
$X_2$	71.26	1	71.26	17.41	0.0059
$X_3$	202.21	1	202.21	49.4	0.0004
$X_1X_2$	423.55	1	423.55	103.48	<0.0001
$X_1X_3$	180.41	1	180.41	44.08	0.0006
$X_2X_3$	136.37	1	136.37	33.32	0.0012
$X_2^2$	138.35	1	138.35	33.80	0.0011
$X_3^2$	172.94	1	172.94	42.25	0.0006
$X_1^2X_3$	289.07	1	289.07	70.62	0.0002
$X_1X_2^2$	524.25	1	524.25	128.08	<0.0001
<b>Residuales</b>	24.56	6	4.09		
<b>Falta de ajuste</b>	23.24	4	5.81	8.82	0.104 <b>no significativo</b>
<b>Error puro</b>	1.32	2	0.6584		
<b>Total</b>	2611.01	16			

$R^2 = 0.9906$ ;  $R^2_{adj} = 0.9749$ ;  $R^2_{Pred} = 0.8286$ ; *Precisión Adecuada* = 28.4071; *C.V. (%)* = 3.72

Por otro lado, los coeficientes del modelo nos indica el efecto relativo de las variables, sin embargo, es complicado evaluar el efecto individual de las mismas, debido a los términos de interacción no lineales. Un claro ejemplo está en el modelo codificado (ecuación (11)), donde se observa que los coeficientes de las tres variables son positivos, lo que significa que el incremento de  $j$ ,  $pH_0$  y  $\Omega$  beneficia la  $\eta_{DQO}$ . Sin embargo, los coeficientes de algunas interacciones tienen signos negativos como la  $j$  y  $\Omega$ , por lo que es difícil conocer cuál es el verdadero efecto de las variables. Algo importante que se ve en el modelo es que los valores de los coeficientes de  $j$ ,  $\Omega$  y  $pH_0$  son de 13.74, 5.98 y 2.28, lo cual confirma que la variable que tiene mayor efecto sobre la  $\eta_{DQO}$  es la densidad de corriente.

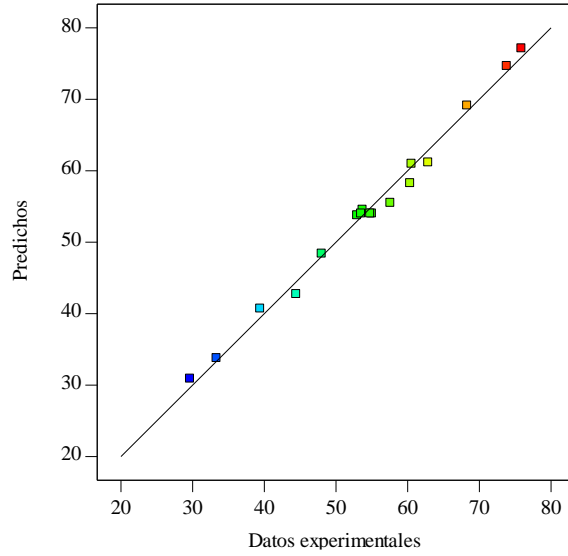
Una manera de observar la influencia de los parámetros en el modelo y de conocer de forma más clara el efecto individual de las variables en el proceso es a través de la gráfica de perturbación (Figura 6), la cual describe el comportamiento de cada variable en la respuesta.

En la gráfica de perturbación se muestra que el incremento de  $j$ ,  $\text{pH}_0$  y  $\Omega$  beneficia a la  $\eta_{\text{DQO}}$ , aunque para el  $\text{pH}_0$  su efecto es menos pronunciado ya que su pendiente es menor, en comparación con la de  $j$  y  $\Omega$  que incrementan notablemente, por lo que se puede argumentar que de las tres variables el  $\text{pH}_0$  es el que menos influye sobre la  $\eta_{\text{DQO}}$ , mientras que la variable que más influye es la densidad de corriente, confirmando así los resultados del ANOVA y del modelo.



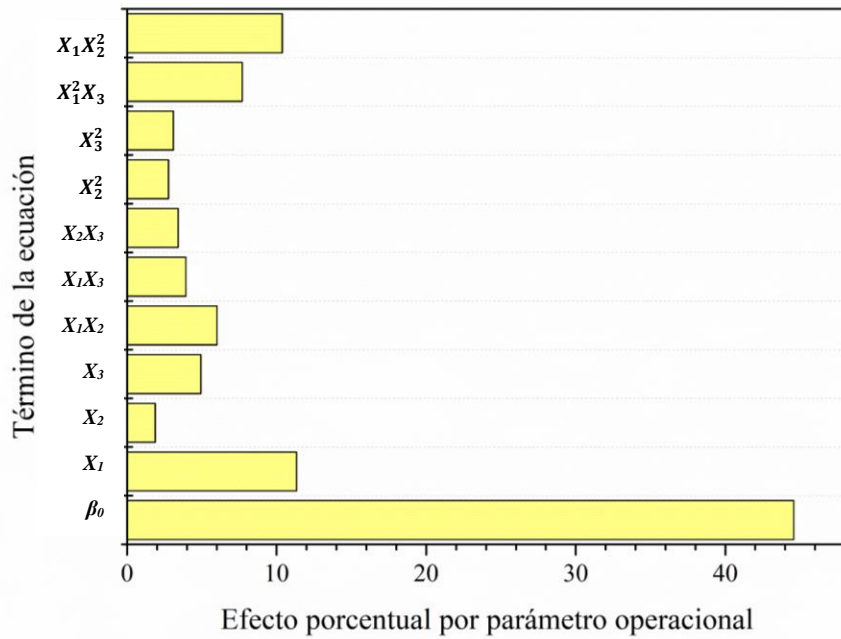
**Figura 6.** Curva de perturbación para la  $\eta_{\text{DQO}}$  ( $X_1=j$ ,  $X_2=\text{pH}_0$  y  $X_3=\Omega$ ).

Por otra parte, la Figura 7 indica que el modelo predice adecuadamente los datos experimentales para la  $\eta_{\text{DQO}}$ , alcanzando un  $R^2$  de 0.9906.



**Figura 7.** Valores predichos por el modelo vs datos experimentales.

En la Figura 8, se muestra un análisis gráfico de Pareto, indica que la variable  $\beta_0$  (término constante) produce el mayor efecto con un 44.58% sobre la respuesta de  $\eta_{DQO}$ ; por otro lado, el término  $\beta_1$  (densidad de corriente, mA/cm<sup>2</sup>) produce un efecto significativo (11.34%) en la remoción de DQO. Estos resultados reiteran que el parámetro más importante es la densidad de corriente ( $j$ ).



**Figura 8.** Gráfico de Pareto para  $\eta_{DQO}$ .

### 8.3.1.2 Consumo de energía

El modelo ajustado para el consumo  $CE$  está representado en las ecuaciones (13) y (14).

**Codificado**

$$CE = 1.45 + 1.08X_1 - 0.085X_2 + 0.089X_3 - 0.25X_1X_2 + 0.44X_1X_3 - 0.34X_2X_3 + 0.28X_1^2 - 0.23X_1X_2X_3 + 0.3X_1^2X_3 \quad (13)$$

**No codificado**

$$CE = 1.84 + 0.08x_1 - 0.26x_2 + 0.002x_3 + 0.02x_1x_2 - 0.0001x_1x_3 + 0.0007x_2x_3 - 0.002x_1^2 - 0.00004x_1x_2x_3 + 5.74 \times 10^{-6}x_1^2x_3 \quad (14)$$

El ANOVA para el modelo de  $CE$  (Tabla 13), señala que el ajuste del modelo es bueno, con un valor de 162.98 para  $F$  y  $<0.0001$  para  $P$ , además la falta de ajuste no es significativa. Este análisis fue verificado por los coeficientes de determinación  $R^2 = 0.9953$ , además de que el  $R^2_{pred} = 0.9205$  está razonablemente de acuerdo con el  $R^2_{adj} = 0.9891$ ; es decir, la diferencia entre el  $R^2$  y el  $R^2_{adj}$  es inferior a 0.2. El valor de la adecuada precisión es superior a 4, lo que indica una señal adecuada y que el espacio del diseño es bueno.

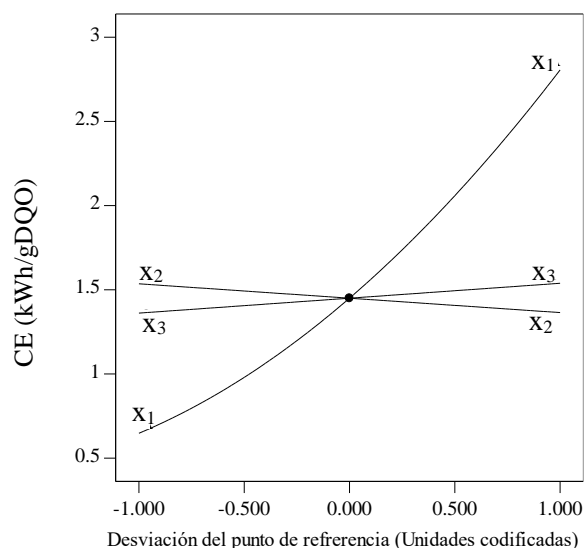
*Tabla 13. ANOVA para el CE.*

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Valor $F$	$P$ (valor de probabilidad) $P > F$
<b>Modelo</b>	21.7	9	2.41	162.98	<b>&lt;0.0001 significativo</b>
$X_1$	15.9	1	15.9	1074.6	<0.0001
$X_2$	0.099	1	0.099	6.74	<0.0001
$X_3$	0.044	1	0.044	3.0	0.0356
$X_1X_2$	0.487	1	0.487	32.92	0.1268
$X_1X_3$	1.57	1	1.57	106.11	0.0007
$X_2X_3$	0.943	1	0.943	63.8	<0.0001
$X_1^2$	0.997	1	0.997	67.42	<0.0001
$X_1X_2X_3$	0.431	1	0.431	29.17	0.001
$X_1^2X_3$	0.304	1	0.304	20.58	0.00027
<b>Residuales</b>	0.103	7	0.014		
<b>Falta de ajuste</b>	0.1011	5	0.02	16.3	<b>0.058 no significativo</b>
<b>Error puro</b>	0.002	2	0.001		
<b>Total</b>	21.81	16			

**$R^2 = 0.9953$ ;  $R^2_{adj} = 0.9891$ ;  $R^2_{Pred} = 0.9205$ ; Precisión Adecuada = 44.2752; C.V.(%) = 7.27**

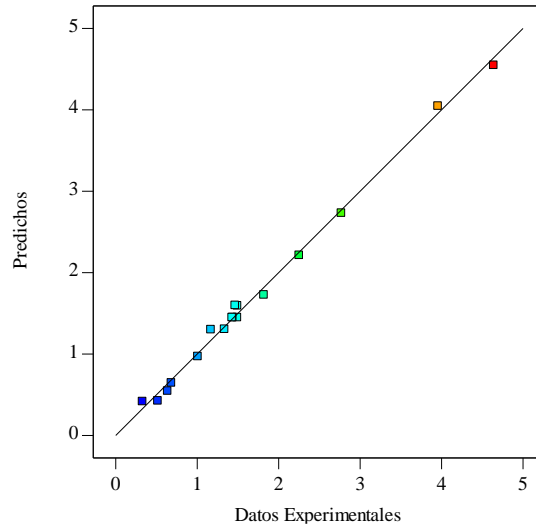
De igual forma, en la Tabla 13 se puede observar que el parámetro más significativo para  $CE$  es la  $j$  con un valor de  $F$  de 1074.6, seguido del  $pH_0$  con un valor de 6.74 y la  $\Omega$  siendo en este caso la menos significativa con un valor de 3.0. Además, se observan en la ecuación (13) que los coeficientes de las variables  $j$  y  $\Omega$  son positivos, lo que significa que su incremento aumenta el  $CE$ , sin embargo, los coeficientes del  $pH_0$  y algunas interacciones tienen signos negativos (tales como  $j$  y  $\Omega$ ;  $pH_0$  y  $\Omega$ ). Por lo tanto, se señala que con el aumento de  $j$  y  $\Omega$ ; y disminución de  $pH_0$ , el consumo energético se beneficia. No obstante, ya que uno de los objetivos es disminuir esta respuesta, por lo que se selecciona lo contrario, un  $pH_0$  básico y, una  $j$  relativamente baja, ya que, de acuerdo con los modelos a esas condiciones se tiene un menor  $CE$  y una mayor  $\eta_{DQO}$ .

En la gráfica de perturbación (Figura 9) se observa de forma clara cómo el factor de la densidad de corriente es el de mayor importancia o el que más influye en el consumo de energía, mientras que el  $pH_0$  y la  $\Omega$ , son poco significativas para dicha respuesta.



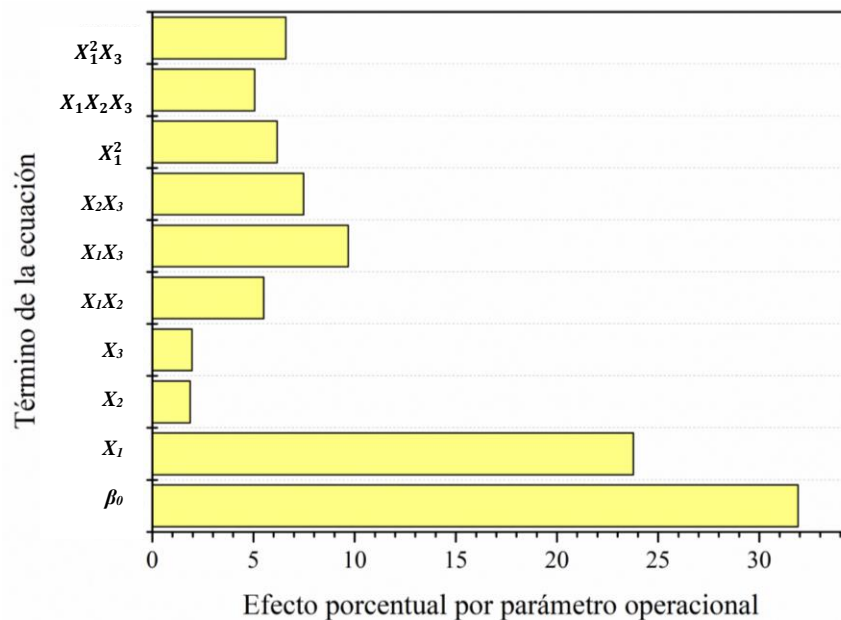
**Figura 9.** Curva de perturbación para el  $CE$  ( $X_1=j$ ,  $X_2=pH_0$  y  $X_3= \Omega$ ).

La Figura 10 nos demuestra que los resultados dados por el modelo ajustado y los resultados experimentales tienen una correlación muy buena con un  $R^2$  de 0.9953.



**Figura 10.** Valores predichos por el modelo vs datos experimentales para el CE.

En la Figura 11 se observa el análisis gráfico de Pareto, el cual demuestra que la variable  $\beta_0$  produce el mayor efecto con 31.91 % sobre la repuesta CE. Además, se observa que  $\beta_1$  (densidad de corriente) con un 23.77% tiene un efecto significativo sobre dicha respuesta, lo cual confirma que el factor que repercute más sobre el consumo de energía es la densidad de corriente.



**Figura 11.** Gráfico de Pareto para CE.

Los diagramas de perturbación (Figuras 6 y 9) al igual que los diagramas de Pareto (Figuras 7 y 10), mostraron que la intensidad de corriente fue la variable más significativa tanto en la función objetivo  $\eta_{DQO}$  como para  $CE$ . Igualmente se puede ver que para las dos funciones objetivo la variable menos significativa es el pH, debido a que es la variable que tiene una menor curvatura en los diagramas de perturbación (Figuras 6 y 9). Para conocer el impacto de las variables operativas de forma individual ( $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ ) en las funciones objetivo ( $\eta_{DQO}$  y  $CE$ ), se realizó un análisis de sensibilidad de acuerdo con la ecuación (15).

$$S_{x_i} = \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \cdot \frac{x_i}{\eta(x_i)} \quad (15)$$

Donde  $S_{x_i}$  es la sensibilidad respecto de la variable operativa independiente  $x_i$  y  $\eta$  son las variables dependientes (respuestas). Los resultados del índice de sensibilidad se reportan en la Tabla 14. La influencia de los parámetros en el modelo se interpretó de acuerdo con el criterio de Julien, en donde si  $S_{x_i} < 0.25$ , se considera como un parámetro que no tiene una influencia significativa, si  $0.25 \leq S_{x_i} < 1$ , el parámetro se considera influyente, si  $1 \leq S_{x_i} < 2$ , el parámetro se considera muy influyente; y si  $2 \leq S_{x_i}$  el parámetro se considera extremadamente influyente. Cuando el valor de  $S_{x_i}$  se mueve en dirección opuesta se indica con un signo negativo, entre más negativo sea el valor menos significativo es (Barbusiński *et al.*, 2021).

**Tabla 14.** Valores del índice de sensibilidad para  $\eta_{DQO}$  y  $CE$ .

Variable	Remoción de DQO ( $\eta_{DQO}$ )	Consumo de Energía ( $CE$ )
	$S_{x_i}$	$S_{x_i}$
$x_1$	0.1144	1.6643
$x_2$	0.1480	-1.4962
$x_3$	2.2775	-3.8548

Los índices de sensibilidad para  $\eta_{DQO}$  nos indican que las variables  $x_1$  (densidad de corriente) y  $x_2$  (pH<sub>0</sub>) no tienen una influencia significativa para dicha respuesta, en cambio  $x_3$  (velocidad de agitación) se considera extremadamente influyente. Para la respuesta de  $CE$  se comprueba que la variable más significativa es  $x_1$ , mientras que  $x_2$  y  $x_3$  no representan influencia significativa.

Por otro lado, al trabajar con una optimización paramétrica y multi-objetivo, es importante definir las restricciones de cada factor y respuesta, para alcanzar los objetivos o metas propuestas. En este sentido, el software Design-Expert® permite cinco opciones de restricción: maximizar, minimizar, fijar, en el intervalo e igual a.

En la Tabla 15 se presentan las restricciones aplicadas para alcanzar los objetivos propuestos: (1) Maximizar la  $\eta_{DQO}$ , para lo cual se trabajó en el intervalo de 29.63% a 75.86% y (2) Minimizar el  $CE$ , utilizando el intervalo de 0.329 kWh/(g DQO) a 3.956 kWh/(g DQO). Cabe señalar que la importancia que se les dio a todas las variables y respuesta fue la misma.

*Tabla 15. Criterios de optimización.*

<b>Parámetro</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Límite inferior</b>	<b>Límite superior</b>	<b>Importancia</b>
$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	En el intervalo	9.84	119.15	+++
pH <sub>0</sub>	En el intervalo	1.95	12.04	+++
$\Omega$ (rpm)	En el intervalo	415.91	584.08	+++
$\eta_{DQO}$ (%)	Maximizar	29.63	75.86	+++
$CE$ (kWh/(g DQO))	Minimizar	0.329	3.956	+++

### 8.3.2 Método de superficie de respuesta

A continuación, se analizan los resultados obtenidos por el MSR a través de gráficas en 2D y 3D, para la eficiencia de remoción de DQO y de consumo de energía.

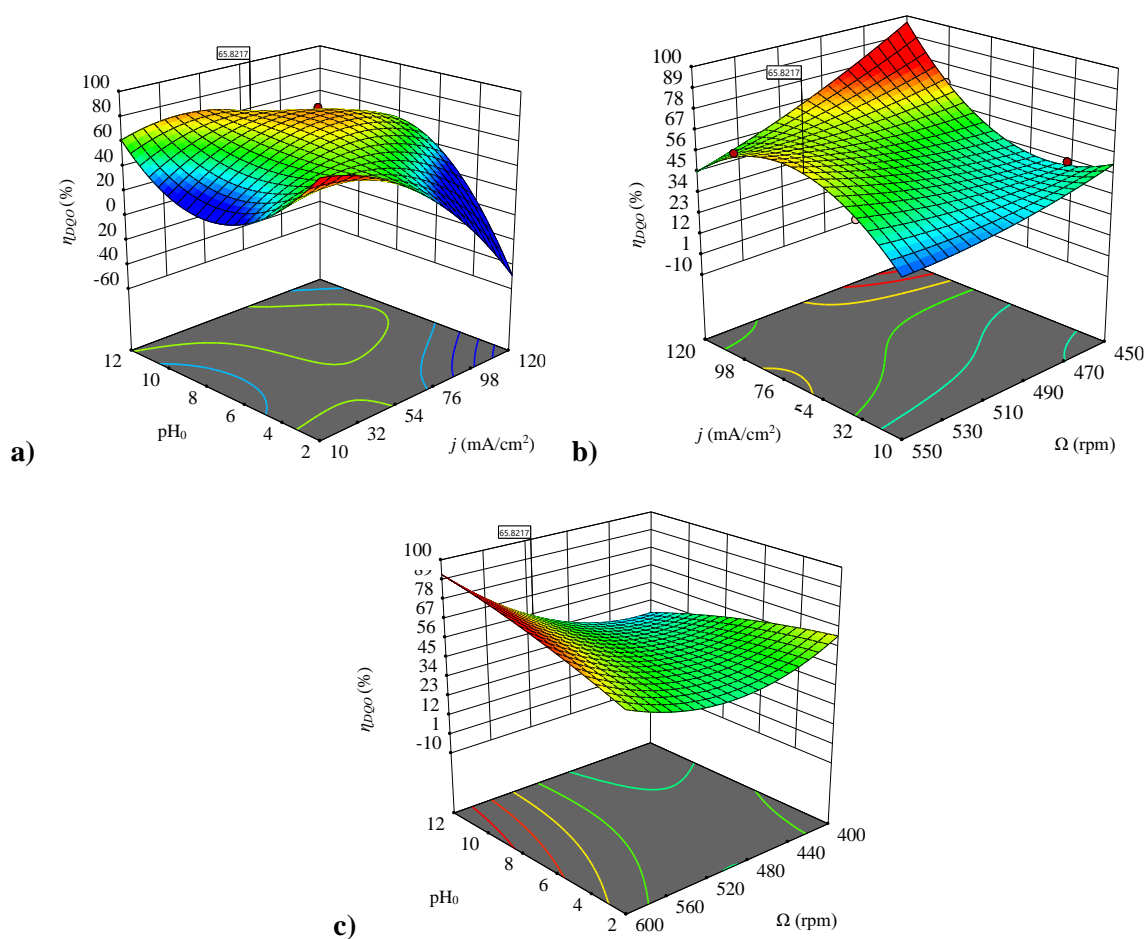
#### **8.3.2.1 Eficiencia de remoción de DQO**

Las gráficas de superficie de respuesta para la  $\eta_{DQO}$ , las cuales se obtuvieron mediante el software Design-Expert® versión 10, se presentan en la Figura 12, donde se muestra el efecto de la interacción entre el pH<sub>0</sub> y la  $j$  sobre la eficiencia de remoción de DQO.

Las Figuras 12 a, b y c muestran los gráficos de superficie de respuesta (3-D) de la  $\eta_{DQO}$  mediante el proceso de degradación. El pH es un factor indispensable para la producción de radicales hidroxilo y, por lo tanto, es un factor importante para la degradación de componentes orgánicos. En la Figura 12a se puede observar que hay una mayor eficiencia a



pH's básicos mayores que 8.0. En la Figura 12b se puede observar que la eficiencia de remoción aumenta al aumentar el valor de la densidad de corriente, si bien esta tendencia cambia a densidades superiores a 100 mA/cm<sup>2</sup>, lo cual puede atribuirse a una disminución en la producción de radicales hidroxilo y a la producción de otros agentes menos oxidantes como el O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o iones derivados del electrolito soporte como el radical sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) y el ion persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-2</sup>) (Ganiyu & Martínez-Huitle, 2019). La Figura 12c confirma que es mejor un pH alcalino, ya que se obtiene una mayor eficiencia de degradación. Las gráficas de 3-D señalan que el punto óptimo para la  $\eta_{DQO}$  es de 65.82% y muestran cómo es el comportamiento de la eficiencia de remoción con la interacción del pH<sub>0</sub>,  $j$  y  $\Omega$ .



**Figura 12.** Gráficas de superficie de respuesta para  $\eta_{DQO}$ .

Aunque, en ambas figuras (12a y 12 b) podemos notar que se alcanzan altos porcentajes de remoción de DQO con otros valores de  $\text{pH}_0$  y densidad de corriente, particularmente a

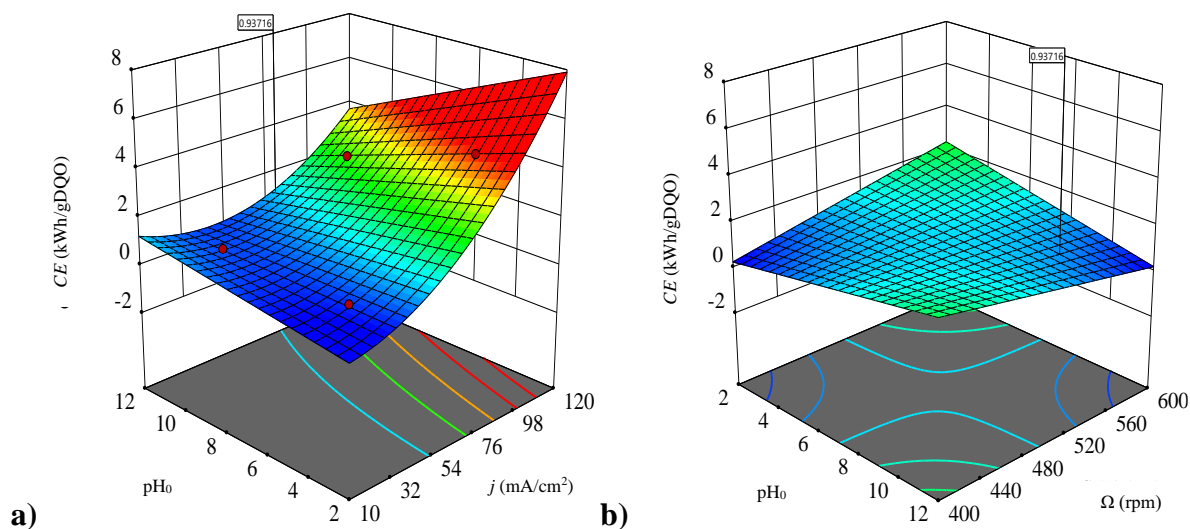
densidades de corriente altas, el modelo indica que es conveniente trabajar una densidad de corriente media. Esto se debe a que se toma en cuenta la cantidad de energía consumida en el proceso, ya que, se realizó una optimización multi-objetivo.

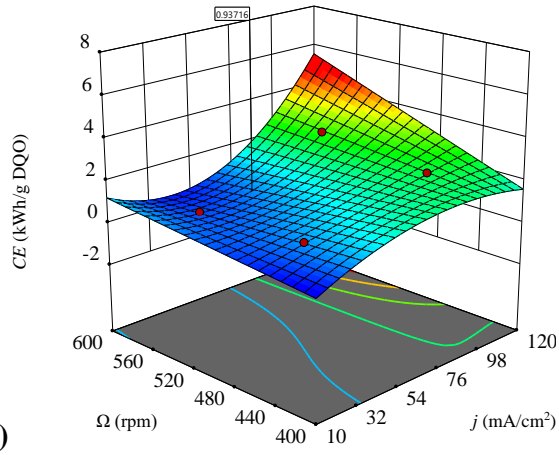
### 8.3.2.2 Consumo de energía

La gráfica de superficie de respuesta para el  $CE$  (Figura 13a) indica que el punto óptimo para el  $CE$  es de 0.937 kWh/g DQO, el cual se alcanza con un  $pH_0$  básico (Figura 13b) y una intensidad de corriente en un intervalo de 50 a 70 mA/cm<sup>2</sup> (Figura 13c).

De igual forma que en la  $\eta_{DQO}$ , podemos notar el fuerte efecto de la interacción del  $j$  y el  $pH_0$  sobre el consumo de energía, además de que se obtiene un bajo consumo energético en el punto óptimo señalado para la  $\eta_{DQO}$ .

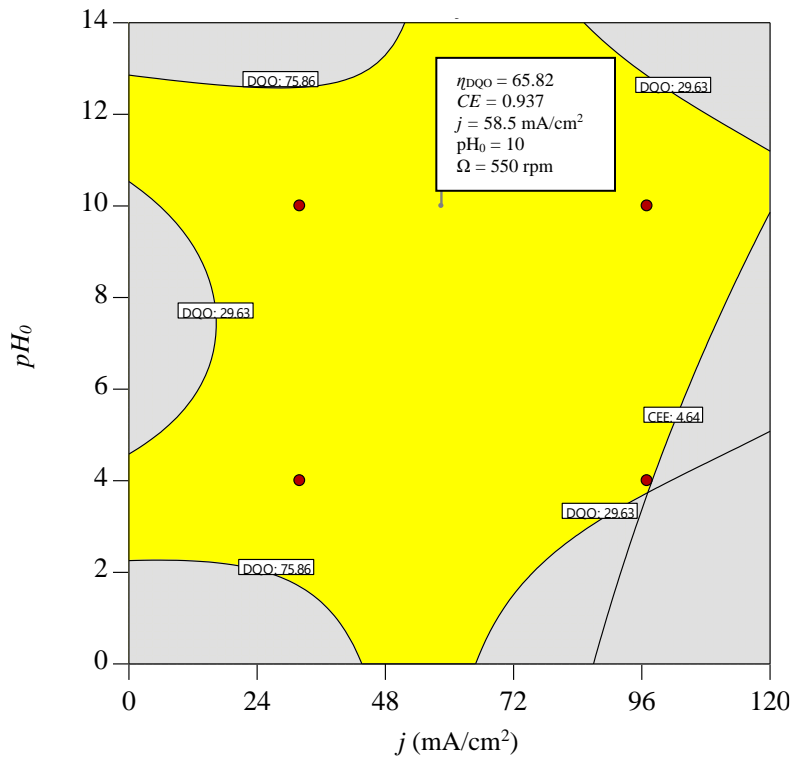
Si bien, podemos notar que se tiene un bajo consumo energético con un  $pH_0$  ácido, el modelo y la gráfica de perturbación nos sugieren trabajar con las condiciones del punto óptimo señalado (0.937 kWh/g DQO), ya que se obtiene una deseabilidad muy buena bajo estas condiciones para el  $CE$ .





**c)** *Figura 13. Gráficas de superficie de respuesta para el CE.*

Los modelos de ambas respuestas indican que el punto óptimo es de 65.82% para la eficiencia de remoción de DQO con un consumo de energía específico de 0.937 kWh/g DQO, los cuales se consiguieron operando a una  $j = 58.506 \text{ mA/cm}^2$ , un  $\text{pH}_0 = 10$  y una  $\Omega = 550 \text{ rpm}$  (Figura 14). En relación con la  $\eta_{\text{HCQ}}$  se obtiene un 99.7 % utilizando dichas condiciones de operación.



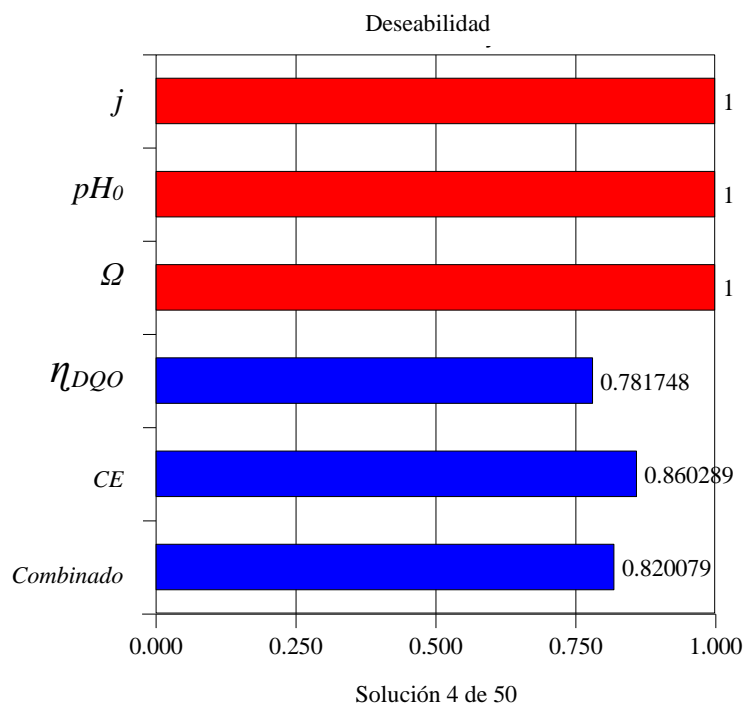
*Figura 14. Región óptima de operación para la  $\eta_{\text{DQO}}$  y CE.*

Anteriormente se mencionó que en este estudio se realizó una optimización multi-objetivo, en este tipo de optimización es complicado encontrar un punto factible donde las respuestas tengan su valor óptimo; por lo cual un método de evaluar qué tanto se han cumplido los objetivos es mediante la deseabilidad. La deseabilidad es un criterio que se puede establecer de forma separada o conjunta, y permite establecer que las desviaciones de los objetivos o metas sean mínimas (Becerra *et al.*, 2014). En la Tabla 16 se presentan los criterios para cada escala de deseabilidad.

**Tabla 16.** *Criterios de deseabilidad.*

<b>Deseabilidad (d)</b>	<b>Calidad equivalente</b>
$d = 1.0$	Satisfacción total de calidad
<b><math>1.0 &lt; d &lt; 0.8</math></b>	<b>Aceptable y excelente</b>
$0.8 \leq d < 0.63$	Aceptable y bueno
$0.63 \leq d < 0.4$	Probablemente aceptable
$0.4 \leq d < 0.3$	En el límite de aceptación
$0.3 \leq d < 0.0$	Inaceptable
$d = 0$	Completamente inaceptable

Las variables empleadas se evaluaron con la misma prioridad, resultando un total de 50 posibles puntos óptimos; los cuales tenían deseabilidades que iban entre 0.82 hasta 0.49, se estudiaron y analizaron las 50 soluciones indicadas por el modelo, siendo la solución número 4 la que cumplió con los criterios establecidos y la que obtuvo la mayor deseabilidad conjunta ( $\eta_{DQO}$  y  $CE$ ) de 0.82, que está en la categoría de aceptable-excelente (Figura 15), con lo que se confirma que las combinaciones seleccionadas y los límites de trabajo son ideales para las metas que se definieron para las respuestas.



**Figura 15.** Grado de deseabilidad para el conjunto óptimo de operación.

### 8.3.3 Validación

Una vez obtenidas las condiciones óptimas ( $j = 58.506 \text{ mA/cm}^2$ ,  $pH_0 = 10$  y  $\Omega = 550 \text{ rpm}$ ) mediante el modelo, se operó por triplicado el reactor utilizando dichas condiciones para comparar los resultados experimentales de las respuestas, con aquellos obtenidos por el MSR, utilizando la misma metodología y cálculos utilizada para los anteriores experimentos. Para la  $\eta_{DQO}$  y  $CE$  se obtuvo un error relativo del 1.29% y 8.21% respectivamente, lo cual demuestra la significancia del modelo y la efectividad del MSR.

**Tabla 17.** Validación de respuestas predichas vs respuestas experimentales.

	Respuestas	
	$\eta_{DQO}$ (%)	$CE$ kWh/ g DQO
Predicha	65.82	0.937
Experimental	$66.67 \pm 0.12$	$1.014 \pm 0.25$
Error relativo (%)	1.29	8.21

### 8.3.4 Optimización convexa

#### 8.3.4.1 Eficiencia de remoción de DQO.

La solución para la optimización convexa fue realizada numéricamente utilizando el software MATLAB® versión 2017a empleando el *Toolbox* “fmincon” (Anexo 1). Los resultados mostraron que el polinomio obtenido tiene una curvatura positiva, lo que indica que hay un punto crítico, que se denomina como punto silla por su forma superficial conformada por hipérbolas como se observa en el siguiente grupo de figuras (Figura 16), lo cual indica que dicho punto puede ser un candidato a ser el óptimo.

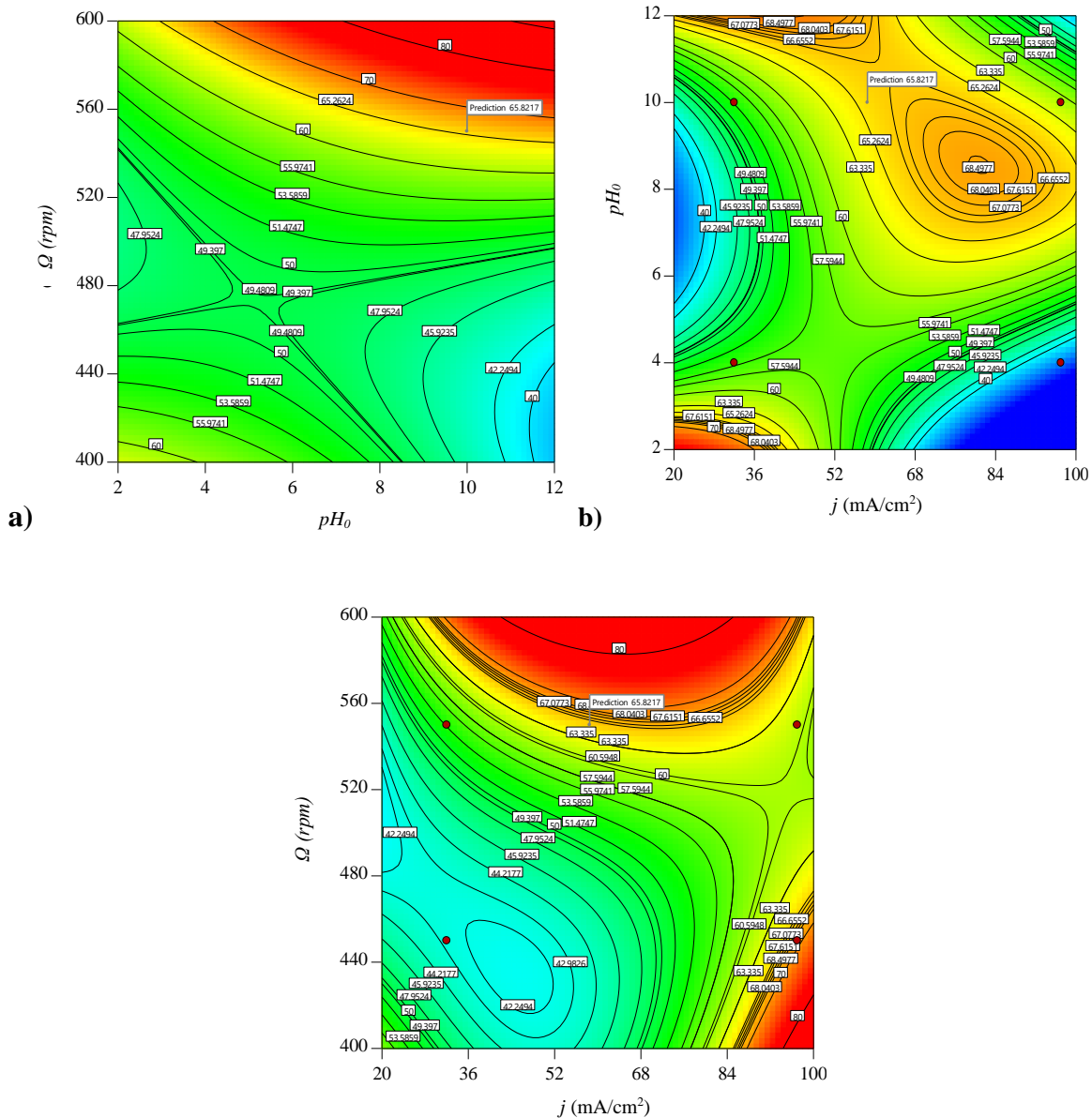


Figura 16. Gráficas de contorno para  $\eta_{DQO}$ .

Se realizó la optimización convexa no-lineal empleando un polinomio de tercer orden en términos de variables codificadas como función objetivo  $\eta_{DQO}$  y como restricciones no lineales la rotabilidad del diseño experimental ( $X_i^2 \leq 1.68^2$ ,  $i = 1, \dots, 3$ ), dicho problema de optimización se expresa mediante la ecuación (16):

$$\begin{aligned}
 \text{Max } \eta_{DQO} &= 29.18 - 0.74x_1 - 51.21x_2 - 1.44x_3 + 0.68x_1x_2 - 0.002x_1x_3 \\
 &\quad + 0.03x_2x_3 + 2.38x_2^2 + 0.001x_3^2 - 9.22 \times 10^{-7} x_1^2x_3 - 0.04x_1x_2^2 \\
 \text{s.t} & \\
 x_1^2 &\leq (1.68)^2 \\
 x_2^2 &\leq (1.68)^2 \\
 x_3^2 &\leq (1.68)^2
 \end{aligned} \tag{16}$$

En la Tabla 18 se muestran los resultados de la optimización convexa no-lineal de la  $\eta_{DQO}$ , la cual se resolvió a través de diferentes métodos numéricos: punto interior (PI), programación cuadrática secuencial (PCS) y conjunto activo (CA). Se observa que todos los métodos encuentran un máximo local y llegan a los mismos valores para los tres parámetros y se obtiene la misma remoción de DQO. No obstante, el método CA es el que más interacciones realiza, por lo que se sugiere usar alguno de los métodos PI o PCS.

**Tabla 18.** Optimización convexa no-lineal de  $\eta_{DQO}$  con diferentes métodos numéricos.

$\eta_{DQO}$ (%)	Método	Iteración	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	pH <sub>0</sub>	$\Omega$ (rpm)	Caracterización
85.551	PI	1	46.360	12.04	583.999	Máximo local
85.552	PCS	1	46.360	12.04	584.0	Máximo local
85.552	CA	5	46.366	12.04	584.0	Máximo local

*PI* punto interior, *PCS* programación cuadrática secuencial, *CA* conjunto activo.

#### 8.3.4.2 Validación

Una vez obtenidas las condiciones óptimas ( $j = 46.36$  mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub> = 12.04 y  $\Omega = 584$  rpm) mediante la optimización convexa, se procedió a operar el reactor utilizando dichas condiciones para comparar los resultados experimentales de la respuesta ( $\eta_{DQO}$ ) con los obtenidos por el método numérico más apropiado (PCS). Se utilizó la misma metodología experimental y cálculos utilizados para los anteriores experimentos, se realizó por triplicado

para obtener datos más certeros. Se obtuvo un error relativo de 6.47%, lo que demuestra que la optimización convexa puede predecir satisfactoriamente la respuesta en este caso se utilizó el método número de programación cuadrática secuencial, ya que presentó una mayor  $\eta_{DQO}$  con un numero de iteraciones menor.

**Tabla 19.** Validación de respuestas predichas vs respuestas experimentales.

	Respuesta
	$\eta_{DQO}$ (%)
Predicha	85.551
Experimental	80.35 ± 0.34
Error relativo (%)	6.47

Con estos valores se obtuvo un consumo de energía eléctrico de 1.225 kWh/g DQO y un 100% de degradación de HCQ, a pesar de que en este caso el  $CE$  es menor y el porcentaje de remoción es mayor que en aquellos obtenidos usando el MSR. Para este punto se requiere una mayor agitación y cantidad de NaOH para poder llegar al punto de pH básico indicado.

### 8.6 Costo de operación

Se calculó el costo de operación del tratamiento empleado para la HCQ, tomando en cuenta el consumo de energía ( $C_E$  (kWh/ L)) para llevar a cabo la electrólisis y el costo del electrolito soporte ( $C_{electrolito}$  (g/ L)). Se utilizó el conjunto de ecuaciones siguiente:

$$C_E = \frac{U \times j \times A_e \times t}{V_s} \quad (17)$$

$$C_{electrolito} = \frac{q_{Na_2SO_4}}{V_s} \quad (18)$$

$$Costo = \xi C_E + \phi C_{electrolito} \quad (19)$$

Donde  $U$  es el voltaje medio de la celda (V),  $j$  es la densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>),  $A_e$  es el área del electrodo (cm<sup>2</sup>),  $t$  es el tiempo de degradación (h),  $V_s$  es el volumen de la solución sintética,  $q$  la cantidad del electrolito (g),  $\xi$  es el costo de la electricidad (\$1.07 MXN/ kWh)



proveniente de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) en 2023 y  $\phi$  es el precio del electrolito (\$0.66 MXN/ g).

El costo total de operación a las condiciones óptimas del reactor en un tiempo de 8 h y con un consumo de 14.34 g/L de electrolito fue de \$9.57 MXN/ L.

### 8.7 Costo de inversión inicial

En la Tabla 20 se describen los costos de inversión inicial, los cuales contemplan el valor de los electrodos, agitador magnético, tanque, etc. Para el proceso de degradación de la HCQ. Los electrodos de DDB representan el mayor costo de inversión, estos fueron adquiridos en el año 2015, sin embargo, el costo que tienen actualmente contemplando una inflación del 8.15% es de \$33, 265.00.

*Tabla 20. Costos de inversión inicial.*

<b>Artículo</b>	<b>Costo (MXN \$)</b>
1 electrodo DDB	\$33,265.00
1 tanque cilíndrico de vidrio	\$80.00
1 fuente de poder	\$7,050.09
1 agitador magnético	\$6,170.73
2 caimanes tipo pinza.	\$8.00
2 terminales tipo Faston ojillo.	\$6.00
1 soporte universal.	\$450.00
1 pinzas para soporte universal.	\$250.00
1 barra de agitación	\$50.00
<b>TOTAL:</b>	<b>\$47,329.82</b>

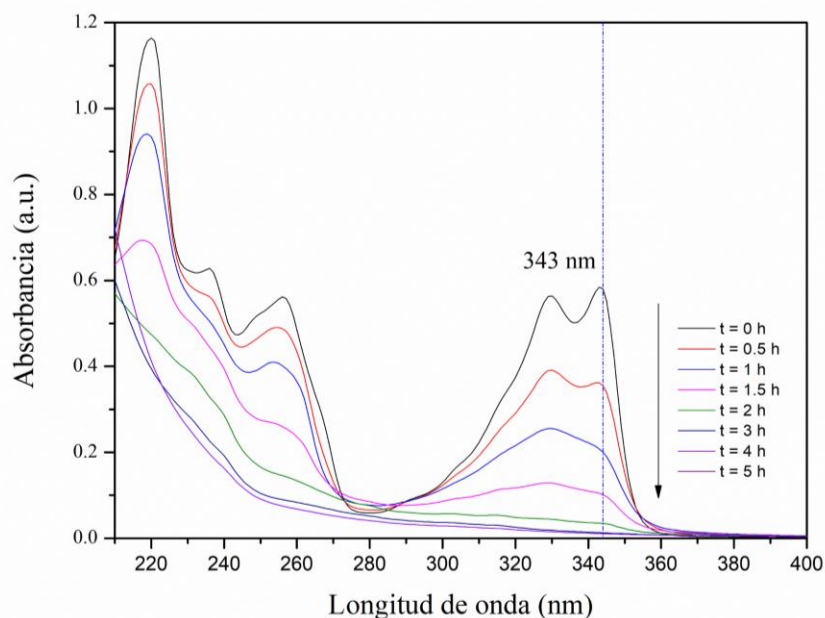
Si bien el costo de inversión inicial es considerablemente alto, es importante resaltar que la durabilidad y tiempo de vida de los electrodos es alta (Muddemann *et al.*, 2019)., los cuales pueden operar varios años con el mismo rendimiento, a comparación otros electrodos que son susceptibles a la corrosión y desgaste.

### 8.8 Cinética de reacción

#### 8.8.1 Método de superficie de respuesta

Se realizaron mediciones empleando la espectofotometría UV-Vis para obtener el perfil de concentración de la HCQ. Las muestras se tomaron cada media hora durante las primeras dos horas, posteriormente cada hora durante el tiempo del tratamiento. En la Figura 17 se observa la disminución de la absorbancia a través del tiempo. El perfil de concentración de HCQ se

obtuvo a una longitud de onda fija de 343 nm. La concentración inicial de HCQ empleada fue la misma que las de los demás experimentos: [HCQ] = 50 mg/L.



**Figura 17.** Espectros UV-Vis de la degradación de HCQ, MSR.

En la Figura 18 se muestra la eficiencia de remoción de la HCQ, DQO y COT en donde se puede observar que en la primera hora la concentración de HCQ disminuye hasta un 60%: a las 2 horas del tratamiento se logra una disminución del 94%; después de 2 horas más la disminución es muy poca ya que aproximadamente se logra la total eliminación de HCQ, por lo cual el tiempo definido de 5 h de tratamiento es más que suficiente para la degradación de HCQ. Respecto a la reducción de la DQO, se observa claramente que durante las primeras 5 horas del tratamiento se logró un 66.67% de remoción, sin embargo, se decidió extender el tiempo a 8 horas. Al finalizar dicho tiempo se logró el 90.57% de remoción de la DQO. Por su parte, para la disminución del Carbono Orgánico Total (COT), se observa una mineralización del 81.6% de HCQ en un tiempo de reacción de 8 horas. El tratamiento se realizó con las condiciones óptimas obtenidas por el MSR ( $j = 58.506 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH}_0 = 10$  y  $\Omega = 550 \text{ rpm}$ ). Dado a la alta remoción de la DQO y el COT, el tratamiento es efectivo.

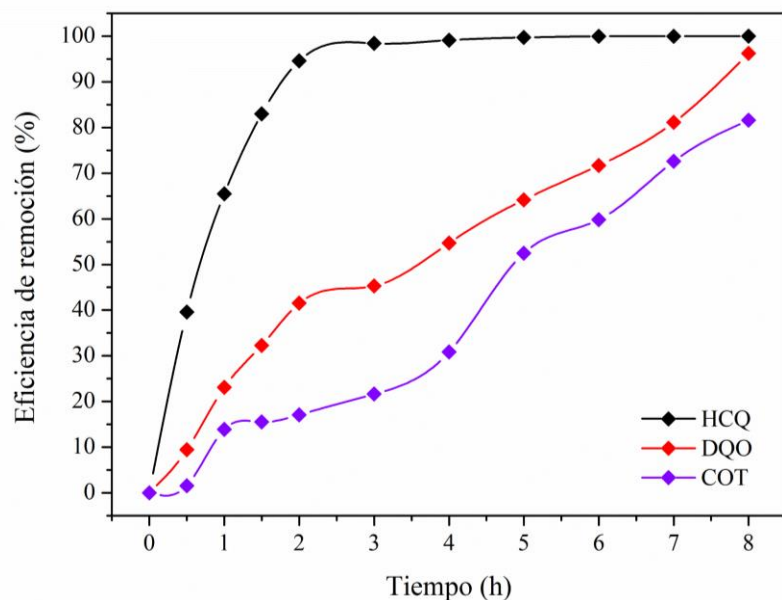


Figura 18. Eficiencia de remoción de HCQ, DQO y COT.

Se obtuvo la constante de velocidad ( $k_{ap}$ ) para cada uno de los parámetros (HCQ, DQO y COT) utilizando el método integral (ecuación (20)).

$$-r_A = k_{ap} C^n$$

Si  $n=1$ , entonces:

$$\frac{d[HCQ]}{dt} = -k[\bullet OH][HCQ] = -k_{ap}[HCQ] \Rightarrow \frac{d[HCQ]}{[HCQ]} = -k_{ap} dt$$

Integrando:

$$\int \frac{d[HCQ]}{[HCQ]} = -k_{ap} \int dt$$

$$\ln\left(\frac{[HCQ]}{[HCQ]_0}\right) = -k_{ap} t \tag{20}$$

En la Tabla 21 se muestran los valores de  $k_{ap}$  y el orden de reacción correspondiente, se obtuvo el orden de la reacción mediante ajustes lineales de los datos experimentales. Tanto la reacción de remoción de la HCQ como la DQO tienen una cinética de pseudo primer orden. Su ajuste lineal presenta un valor de  $R^2 = 0.979$  para los datos de  $\ln([HCQ]/[HCQ]_0)$  vs tiempo y  $R^2=0.936$  para  $\ln(DQO/DQO_0)$  vs tiempo. La remoción de COT presentó una

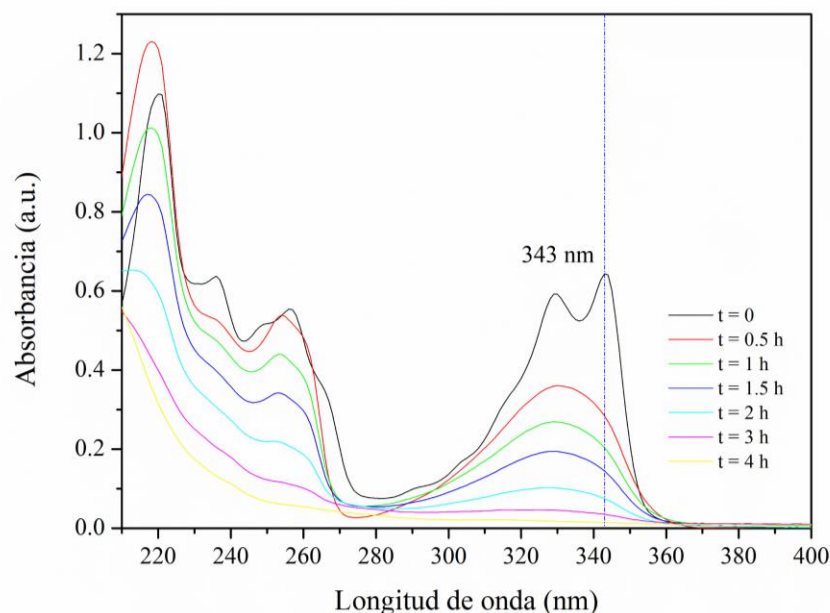
cinética de pseudo orden cero, para el cual se obtuvo un ajuste lineal de  $R^2=0.974$  para los valores de COT vs tiempo.

**Tabla 21.** Cinética de reacción.

	$k_{ap}$	Orden de reacción	$R^2$
HCQ	1.2095	Pseudo primer orden	0.979
DQO	0.2563	Pseudo primer orden	0.936
COT	2.6480	Pseudo orden cero	0.974

### 8.8.2 Optimización convexa

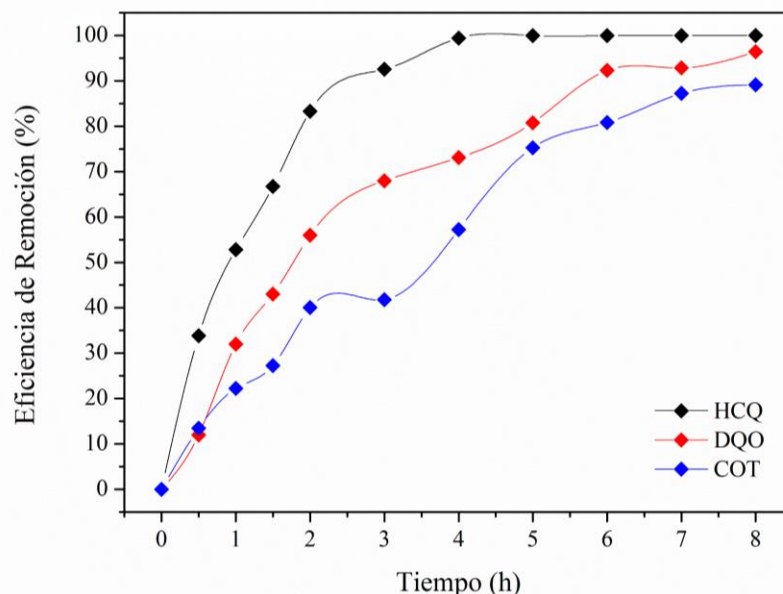
Al igual que el MSR se empleó la espectrofotometría UV-Vis a la misma longitud de onda (343 nm) para realizar las mediciones de la concentración de HCQ (Figura 19). A un tiempo de 3 h se observa una degradación del 92.56%. Sin embargo, a comparación de los resultados obtenidos con el MSR, es hasta las 4 h cuando se observa una degradación del 99.45% de la HCQ.



**Figura 19.** Espectros UV-Vis de la degradación de HCQ, OC.

La eficiencia de remoción de la HCQ y DQO se observa en la Figura 20, en donde a partir de un tiempo de 4 horas se obtiene una degradación casi total de la HCQ. Referente a la reducción de la DQO, en donde se observa que durante las primeras 6 horas del tratamiento se logró un 92.6% de remoción, mostrando un cambio significativo en cada medición, sin embargo, después de las 6 h se observa una reducción mínima de la DQO, que aumenta a

96.43% de remoción. Respecto a la mineralización, se logró de COT del 75.28% a las 5 h, y una remoción de COT del 89.16% a las 8 h del proceso de mineralización. El tratamiento se realizó con las condiciones óptimas obtenidas por la optimización convexa:  $j = 46.36.506$  mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub> = 12.04 y  $\Omega = 584$  rpm.



**Figura 20.** Eficiencia de remoción de HCQ, DQO y COT.

Por otro lado, se calcularon la velocidad y el orden de la reacción, cuyos resultados se muestran en la Tabla 22. Se observa que tanto la remoción de la HCQ y DQO tienen una cinética de pseudo primer orden, su ajuste lineal presenta un valor de  $R^2 = 0.914$  para los datos de  $\ln([HCQ]/[HCQ]_0)$  vs tiempo y  $R^2=0.977$  para  $\ln(DQO/DQO_0)$  vs tiempo; la remoción de COT presentó una cinética de pseudo orden cero, para el que se obtuvo un ajuste lineal con un  $R^2=0.957$  para los valores de concentración de COT vs tiempo.

**Tabla 22.** Cinética de reacción.

	$k_{ap}$	Orden de reacción	$R^2$
HCQ	1.214	Pseudo-primer orden	0.914
DQO	0.397	Pseudo-primer orden	0.977
TOC	2.715	Pseudo orden cero	0.957

El grado de combustión electroquímica ( $\phi$ ) de la HCQ eliminado se estimó a través de la relación entre el porcentaje de COT eliminado y el porcentaje de HCQ eliminada (Miwa *et*

al., 2006), usando la ecuación (21) para encontrar el nivel de combustión/eliminación total. Si  $\varphi$  tiende a 1, entonces casi toda la HCQ eliminada se mineraliza posteriormente de  $\text{CO}_2$ .

$$\varphi = \frac{\%COT_{removido}}{\%HCQ_{removido}} \quad (21)$$

Donde  $\%COT_{removido}$  es el porcentaje de COT removido y  $\%HCQ_{removido}$  es el porcentaje de HCQ removido.

El valor máximo de  $\varphi$  fue de 0.816, lo que indica que la mayor cantidad de HCQ se mineralizó en las últimas horas del tratamiento.

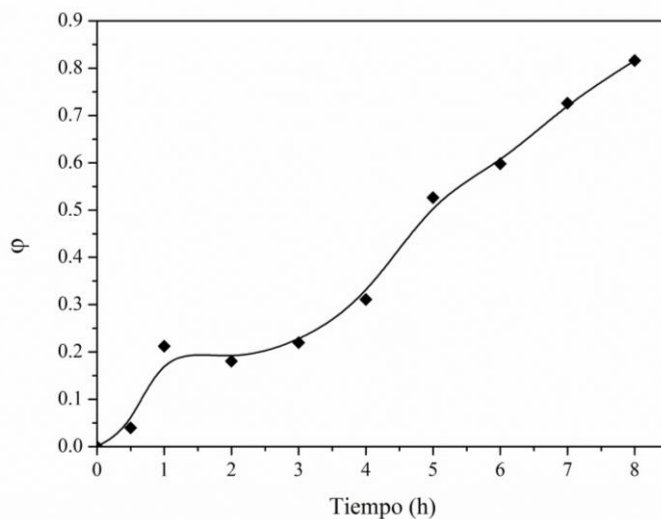


Figura 21. Grado de combustión electroquímica ( $\varphi$ ) de la HCQ.

## 8.9. Discusión de resultados

En la Tabla 23 se comparan los resultados obtenidos en las diferentes investigaciones mencionadas anteriormente y las de este trabajo. Se comparan los valores de  $CE$ , costo de operación, área del electrodo, así como los porcentajes de remoción de HCQ y remoción de la DQO. Se puede observar que los porcentajes de remoción de HCQ alcanzaron el 100% de remoción de HCQ usando tanto el MSR como el método de optimización convexa. Cabe destacar que esta investigación tiene una remoción de HCQ y DQO mayor que la alcanzada por Tang *et al.*, 2023, es posible que esta diferencia se deba al material del electrodo que emplearon ( $\text{Ti}(\text{Ti},\text{Zr})\text{PbO}_2$ ), demostrando una mayor remoción con los electrodos de DDB. Por lo que respecta al área del electrodo Bensalah *et al.*, 2020 utiliza un electrodo de DDB

con un tamaño tres veces mayor que los de este estudio. En cambio de Araújo *et al.*, 2022 emplea electrodos más pequeños que los de esta investigación, pero su concentración inicial de HCQ es menor que la tratada en este trabajo. Referente a la remoción de DQO se observa que en esta investigación se obtiene una mayor eficiencia en cualquiera de los puntos óptimos (MSR y optimización convexa) a comparación de Tang *et al.*, 2023. Respecto a la remoción de COT se obtiene el 90.57% de mineralización, empleando los parámetros óptimos obtenidos por el MSR, que es similar a las referencias analizadas; sin embargo, al utilizar los parámetros óptimos obtenidos por la optimización convexa se logra significativamente un mayor porcentaje de remoción del COT (89.16%). Conjuntamente, Bensalah y de Araújo utilizaron un reactor de flujo, a comparación de esta investigación, en la que fue empleado un reactor tipo batch.

**Tabla 23.** Degradación electroquímica de HCQ bajo varias condiciones de operación.

Referencia	Condiciones de operación	Electrodos		Resultados principales						
		Cat	An	Área cm <sup>2</sup>	V <sub>s</sub>	η <sub>HCQ</sub>	η <sub>DQO</sub>	η <sub>COT</sub>	CE	Costo
					(L)	(%)	(%)	(%)	(kWh/L)	(MXN/L)
Este estudio MSR	[HCQ] = 50 mg/L en 0.1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH <sub>0</sub> = 10, j = 58.506 mA/cm <sup>2</sup> , Ω = 550 rpm y 8 h.	DDB	DDB	20	0.6	100	90.57	81.6	0.107	9.57
Este estudio OC	[HCQ] = 50 mg/L en 0.1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH <sub>0</sub> = 12.04, j = 46.36 mA/cm <sup>2</sup> , Ω	DDB	DDB	20	0.6	100	96.42	89.16	0.086	9.55

	= 584 rpm y 8 h.										
Bensalah <i>et al.</i> , 2020	[HCQ] = 250 mg/L en 0.05 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH <sub>0</sub> = 7.01, $j = 20$ mA/cm <sup>2</sup> , $Q$ = 3.3 L/min y 5 h.	Acero inox.	DDB	78	0.6	100	-----	82	0.063	-----	
de Araújo <i>et al.</i> , 2022	[HCQ] = 26.7 mg/L en 0.1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH <sub>0</sub> = 7.6, $j =$ 45mA/cm <sup>2</sup> , $Q = 3.3$ L/min y 5 h.	Titanio	DDB	13.5	0.25	100	----	84	5-19	----	
Tang <i>et al.</i> , 2023	[HCQ] = 200 mg/L en 0.05 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH <sub>0</sub> = 7, $j =$ 20 mA/cm <sup>2</sup> , $\Omega$ = 200 rpm y 3 h.	Acero inox	Ti(Ti,Zr) PbO <sub>2</sub>	----	0.25	95.8	77.6	82.94	----	----	

Por otro lado, Dabić *et al.*, 2019, afirman que la HCQ se degrada más fácilmente a un pH básico. Esta investigación confirma dicho resultado, ya que tanto el pH<sub>0</sub> óptimo obtenido por el MSR como el pH<sub>0</sub> óptimo por el método de optimización convexa son pH's básicos (pH<sub>0</sub> = 10 y pH<sub>0</sub> = 12.04, respectivamente). Igualmente, es importante mencionar que, aunque el tiempo de reacción sea mayor que los utilizados por otros autores, el valor de *CE* no es muy diferente en comparación con el valor utilizado por Bensalah *et al.*, 2020, y es mucho menor



que el valor de  $CE$  reportado por de Araújo *et al.*, 2022, quienes utilizaron una densidad de corriente de 45 mA/cm<sup>2</sup>.

### **8.10 Mineralización de HCQ: Principios de la ingeniería verde**

La ingeniería verde tiene como objetivo la sostenibilidad de producción y el ciclo de vida de un producto; teniendo en cuenta el diseño del proceso, mantenimiento, destino al final de su vida útil, etc., factores que minimizan la generación de contaminación y el riesgo a la salud y el ambiente (Gómez Cívicos, 2008).

La optimización del proceso electroquímico de la degradación de HCQ, permitió cumplir los siguientes cuatro principios (1, 2, 3 y 4) de la ingeniería verde que establecen (Cevallos Camacho *et al.*, 2019):

1. Los diseñadores deben esforzarse por asegurar que todas los materiales, entradas y salidas de materia y energía sean lo menos inherentemente peligrosas como sea posible.
2. Es mejor prevenir la contaminación que tratar o limpiar el residuo ya producido.
3. Las operaciones de separación y purificación deberían diseñarse para reducir el consumo de energía y el uso de materiales.
4. Los productos, procesos y sistemas deberían diseñarse para la maximización de la eficiencia en el uso de materia, energía, espacio y tiempo.

## 9. CONCLUSIONES

1. La voltamperometría cíclica reveló que la degradación electroquímica de HCQ con electrodos de DDB se llevó a cabo por oxidación y demostró que la reacción es irreversible.
2. Se alcanzó una degradación electroquímica de la HCQ mayor al 90% (100%) y una mineralización mayor al 80% (MSR= 81.6% y OC = 89.16%) utilizando un reactor por lotes equipado con electrodos de DDB.
3. El MSR mostró ser eficiente y adecuado para optimizar el proceso electroquímico, dado que alcanzó una deseabilidad combinada de 0.82, la cual está en la categoría de aceptable-excelente.
4. Las condiciones óptimas de operación encontradas por el MSR son de  $j = 58.506$  mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub> = 10 y  $\Omega = 550$  rpm; lo que permitió obtener una  $\eta_{DQO\ max}$  del 90.57% con un  $CE_{min}$  de 0.107 kWh/ L.
5. El parámetro más influyente en el proceso fue la densidad de corriente, seguido de la velocidad de agitación, mientras que el parámetro menos influyente fue el pH<sub>0</sub>.
6. El costo total del proceso es de \$9.57 MXN/L, lo que nos indica que es una alternativa rentable dada la alta eficiencia de degradación de HCQ (100%), la alta eficiencia de mineralización (81.6%), y la eficiencia de remoción de DQO (90.57%).
7. El modelo cúbico ajustado. demostró ser versátil dado que la validación experimental encontró errores de 1.29% y 8.21%, para  $\eta_{DQO}$  y  $CE$ , respectivamente.
8. La optimización convexa no-lineal reveló que la  $\eta_{DQO}$  tiene un máximo local del 85.55% cuando el reactor opera a las condiciones óptimas ( $j = 46.36$  mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub> = 12.04 y  $\Omega = 584$  rpm, t = 5 h). En un tiempo extendido a 8 h se logra una eficiencia de degradación de HCQ (100%), una alta eficiencia de mineralización (89.16%), y una eficiencia de remoción de DQO (96.42%), con un  $CE$  de 0.086 kWh/ L y un costo final de \$9.55 MXN/ L.
9. Con base a la sostenibilidad y a los principios de la ingeniería verde, se logró la optimización de la mineralización electroquímica de HCQ,

### **Perspectivas a futuro**

- Realizar el tratamiento electroquímico de HCQ empleando un reactor de flujo, a un volumen y concentración mayor.
- Evaluar el proceso de electro-oxidación contemplando otras variables, tales como: la temperatura, el área del electrodo, el tipo de electrolito soporte, etc.
- Evaluar el tratamiento optimizado con agua residual real contaminada con HCQ.
- Evaluar la toxicidad del agua residual tratada con bioensayos y fitotoxicidad.

## Referencias

- Arguelho, M. L. P. M., Andrade, J. F., & Stradiotto, N. R. (2003). Electrochemical study of hydroxychloroquine and its determination in plaquenil by differential pulse voltammetry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32(2), 269–275. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00669-6](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00669-6).
- Baird R.W., Eaton A.D., & Rice E.W. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater, 23rd ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Barbusiński, K., Fajkis, S., & Szeląg, B. (2021). Optimization of soapstock splitting process to reduce the concentration of impurities in wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 280. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124459>.
- Becerra Rodríguez, M. B., Zitzumbo Guzmán, R., Domínguez Domínguez, J., García Alcaraz, J. L., & Alonso Romero, S. (2014). Use of the desirability function to optimize a vulcanized product. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 37(1), 85-94.
- Behera, B. C. (2021). Challenges in handling COVID-19 waste and its management mechanism: A Review. In *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* (Vol. 15). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100432>.
- Ben Osman, Y., Hajjar-Garreau, S., Berling, D., & Akrouf, H. (2023). Elaboration of Highly Modified Stainless Steel/Lead Dioxide Anodes for Enhanced Electrochemical Degradation of Ampicillin in Water. *Separations*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/separations10010005>.
- Bensalah, N., Midassi, S., Ahmad, M. I., & Bedoui, A. (2020). Degradation of hydroxychloroquine by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126279>.
- Ben-Zvi, I., Kivity, S., Langevitz, P., & Shoenfeld, Y. (2012). Hydroxychloroquine: From malaria to autoimmunity. In *Clinical Reviews in Allergy and Immunology* (Vol. 42, Issue 2, pp. 145–153). <https://doi.org/10.1007/s12016-010-8243-x>.
- Boujelbane, F., Nasr, K., Sadaoui, H., Bui, H. M., Gantri, F., & Mzoughi, N. (2022). Decomposition mechanism of hydroxychloroquine in aqueous solution by gamma irradiation. *Chemical Papers*, 76(3), 1777–1787. <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01969-1>.
- Cairolì, E., & Espinosa, G. (2020). Hydroxychloroquine in the treatment of COVID-19: How to use it waiting for conclusive scientific evidence. In *Medicina Clinica* (Vol. 155, Issue 3, pp. 134–135). Ediciones Doyma, S.L. <https://doi.org/10.1016/j.medcli.2020.05.006>.
- Calderón, J. M., Zerón, H. M., & Padmanabhan, S. (2020). Treatment with hydroxychloroquine vs hydroxychloroquine + nitazoxanide in covid-19 patients with

- risk factors for poor prognosis: a structured summary of a study protocol for a randomised controlled trial. *Trials*, 21(1). <https://doi.org/10.1186/s13063-020-04448-2>.
- Camacho, C., Muñoz, J., & F. R. (2019). Los aspectos y principios básicos de la química verde, la ingeniería sostenible, la sostenibilidad y la economía circular. (R. C. Carácter, Ed.) *Revista Carácter*, 7, 40-41.
- Cartagena, C. J. (2011). *Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmaceuticos\** (Vol. 8, Issue 2).
- Cesar Moreno-Ortiz, V., Manuel Martínez-Núñez, J., Kravzov-Jinich, J., Alberto Pérez-Hernández, L., Moreno-Bonett, C., Altagracia-Martínez, M., & Metropolitana Xochimilco, A. (2013). *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*.
- Cevallos Camacho, A., Muñoz, J., & Freund, K. (2019). Los aspectos y principios básicos de la química verde, la ingeniería sostenible, la sostenibilidad y la economía circular. "Carácter" *Revista Científica de La Universidad Del Pacífico ISSN 2602-8476*, 7(1). <https://doi.org/10.35936/caracter.v7i1.56>.
- Chiva Vicent, S., Berlanga Clavijo, J. G., Martínez Cuenca, R., & Climent Agustina, J. (2017). Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua. In *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua*. Universitat Jaume I. <https://doi.org/10.6035/uji.facs.2017.1>.
- Colson, P., Rolain, J. M., Lagier, J. C., Brouqui, P., & Raoult, D. (2020). Chloroquine and hydroxychloroquine as available weapons to fight COVID-19. In *International Journal of Antimicrobial Agents* (Vol. 55, Issue 4). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2020.105932>.
- Conacyt. (2023). Covid-19 México. Obtenido de <https://datos.covid-19.conacyt.mx/>.
- da Silva, P. L., Nippes, R. P., Macruz, P. D., Hegeto, F. L., & Olsen Scaliante, M. H. N. (2021). Photocatalytic degradation of hydroxychloroquine using ZnO supported on clinoptilolite zeolite. *Water Science and Technology*, 84(3), 763–776. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.265>.
- Dabić, D., Babić, S., & Škorić, I. (2019). The role of photodegradation in the environmental fate of hydroxychloroquine. *Chemosphere*, 230, 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.032>.
- Dayana Priyadharshini, S., & Bakthavatsalam, A. K. (2016). Optimization of phenol degradation by the microalga *Chlorella pyrenoidosa* using Plackett-Burman Design and Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, 207, 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.138>.
- de Araújo, D. M., Dos Santos, E. V., Martínez-Huitle, C. A., & De Battisti, A. (2022). Achieving Electrochemical-Sustainable-Based Solutions for Monitoring and Treating

- Hydroxychloroquine in Real Water Matrix. *Applied Sciences (Switzerland)*, 12(2). <https://doi.org/10.3390/app12020699>.
- De, D., De Posgrado, E., Regalado Méndez, A., Ángel, P., & Oaxaca, M. (2019). Universidad del Mar.
- Deng, S. Q., & Peng, H. J. (2020). Characteristics of and public health responses to the coronavirus disease 2019 outbreak in China. In *Journal of Clinical Medicine* (Vol. 9, Issue 2). MDPI. <https://doi.org/10.3390/jcm9020575>.
- Elorriaga, Y., Marino, D. J., Carriquiriborde, P., & Ronco, A. E. (2012). *Emerging pollutants: pharmaceuticals in the environment*.
- Enache, T. A., Chiorcea-Paquim, A. M., Fatibello-Filho, O., & Oliveira-Brett, A. M. (2009). Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode. *Electrochemistry Communications*, 11(7), 1342–1345. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.04.017>.
- Estrada-Vázquez, C., Salinas-Pacheco, A., Peralta-Reyes, E., Poggi-Varaldo, H. M., & Regalado-Méndez, A. (2019). Parametric optimization of domestic wastewater treatment in an activated sludge sequencing batch reactor using response surface methodology. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 54(12), 1197–1205. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1631087>.
- Forero, J. E., Ortiz, O. P., & Ríos, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F-Ciencia, tecnología y futuro*, 3(1), 97-109.
- Fox, R. I. (1993). Mechanism of action of hydroxychloroquine as an antirheumatic drug. *Seminars in Arthritis and Rheumatism*, 23(2), 82–91. [https://doi.org/10.1016/S0049-0172\(10\)80012-5](https://doi.org/10.1016/S0049-0172(10)80012-5).
- Frontana-Uribe, B. A., Little, R. D., Ibanez, J. G., Palma, A., & Vasquez-Medrano, R. (2010). Organic electrosynthesis: A promising green methodology in organic chemistry. *Green Chemistry*, 12(12), 2099–2119. <https://doi.org/10.1039/c0gc00382d>.
- Furst, D. E. (2007). Pharmacokinetics of hydroxychloroquine and chloroquine during treatment of rheumatic diseases. *Lupus*. 1996 Jun;5 Suppl 1:S11-5. PMID: 8803904.
- Ganiyu, S. O., & Martínez-Huitle, C. A. (2019). Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment. In *ChemElectroChem* (Vol. 6, Issue 9, pp. 2379–2392). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/celec.201900159>.
- García-Orozco, V. M., Millán, M., Lobato, J., Fernández-Marchante, C. M., Roa-Morales, G., Linares-Hernández, I., Natividad, R., & Rodrigo, M. A. (2020). Importance of

- Electrode Tailoring in the Coupling of Electrolysis with Renewable Energy. *ChemElectroChem*, 7(13), 2925–2932. <https://doi.org/10.1002/celec.202000550>.
- García-Segura, S., Keller, J., Brillas, E., & Radjenovic, J. (2015). Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 551–557. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>.
- Gómez Cívicos, J. I., Ingeniería Verde: Doce principios para la Sostenibilidad, Ingeniería Química, 458, 168-175 (2008).
- Hu, J., Bian, X., Xia, Y., Weng, M., Zhou, W., & Dai, Q. (2020). Application of response surface methodology in electrochemical degradation of amoxicillin with Cu-PbO<sub>2</sub> electrode: Optimization and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117109>.
- Ibarra-Taquez, H. N., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez, M. Á. (2018). Multi-objective optimization of the Fenton process for the treatment of soluble coffee wastewater. *Informacion Tecnológica*, 29(5), 111–121. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642018000500111>.
- INFAC. (2016). Farmacontaminación. Impacto ambiental de los medicamentos. Intranet Osakidetza, 6.
- Iván, L., Hernández, N., Carlos, E., & Silva, N. (2018). Optimización en ingeniería. Feijóo.
- Julien, S. (1997). Modelisation et estimation pour le contrôle d'un procédé de boues activées éliminant l'azote des eaux résiduaires urbaines. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Kouznetsov, V. V., & Torres, D. F. A. (2008). *Antimaláricos: construcción de híbridos moleculares de la cloroquina* (Vol. 13). [www.javeriana.edu.co/universitas\\_scientiarum](http://www.javeriana.edu.co/universitas_scientiarum).
- Kuroda, K., Li, C., Dhangar, K., & Kumar, M. (2021). Predicted occurrence, ecotoxicological risk and environmentally acquired resistance of antiviral drugs associated with COVID-19 in environmental waters. *Science of the Total Environment*, 776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145740>.
- Lasheras, I., & Santabábara, J. (2020). Use of antimalarial drugs in the treatment of COVID-19: A window of opportunity? *Medicina Clinica*, 155(1), 23–25. <https://doi.org/10.1016/j.medcli.2020.04.004>.
- Lee, S. J., Silverman, E., & Bargman, J. M. (2011). The role of antimalarial agents in the treatment of SLE and lupus nephritis. In *Nature Reviews Nephrology* (Vol. 7, Issue 12, pp. 718–729). <https://doi.org/10.1038/nrneph.2011.150>.
- Maldonado, S., Rodrigo, M., Cañizares, P., Roa, G., Barrera, C., Ramirez, J., & Sáez, C. (2020). On the degradation of 17-β estradiol using boron doped diamond electrodes. *Processes*, 8(6). <https://doi.org/10.3390/PR8060710>.

- McCreary, E. K., & Pogue, J. M. (2020). Coronavirus disease 2019 treatment: A review of early and emerging options. In *Open Forum Infectious Diseases* (Vol. 7, Issue 4). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/ofid/ofaa105>.
- Michaud, P. A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., & Comninellis, C. (2003). Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of applied electrochemistry*, 33, 151-154.
- Midassi, S., Bedoui, A., & Bensalah, N. (2020). Efficient degradation of chloroquine drug by electro-Fenton oxidation: Effects of operating conditions and degradation mechanism. *Chemosphere*, 260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127558>.
- Miwa, D. W., Malpass, G. R., Machado, S. A., & Motheo, A. J. (2006). Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. *Water research*, 40(17), 3281–3289. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.033>
- Montilla, F., Gamero-Quijano, A., & Morallon, E. (2014). Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Water Treatment. *Boletín del Grupo Español del Carbón* (31): 8-12.
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 202, pp. 217–261). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- Moreno-Ortiz, V. C., Martínez-Núñez, J. M., Kravzov-Jinich, J., Pérez-Hernández, L. A., Moreno-Bonett, C., & Altagracia-Martínez, M. (2013). Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 44(4), 17-29.
- Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M. and Kunz, U. (2019), Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment. *ChemBioEng Reviews*, 6: 142-156. <https://doi.org/10.1002/cben.201900021>.
- Nocedal, J., & Wright, S. J. (2006). Conjugate gradient methods. *Numerical optimization*, 101-134.
- Peralta, E., Ruíz, M., Martínez, G., Mentado-Morales, J., Zárate, L. G., Cordero, M. E., Garcia-Morales, M. A., Natividad, R., & Regalado-Méndez, A. (2018). Degradation of 4-chlorophenol in a batch electrochemical reactor using BDD electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(5), 4625–4639. <https://doi.org/10.20964/2018.05.21>.
- Peralta-Reyes, E., Natividad, R., Castellanos, M., Mentado-Morales, J., Cordero, M. E., Amado-Piña, D., & Regalado-Méndez, A. (2020). Electro-oxidation of 2-chlorophenol with BDD electrodes in a continuous flow electrochemical reactor. *Journal of Flow Chemistry*, 10(2), 437–447. <https://doi.org/10.1007/s41981-020-00079-5>.



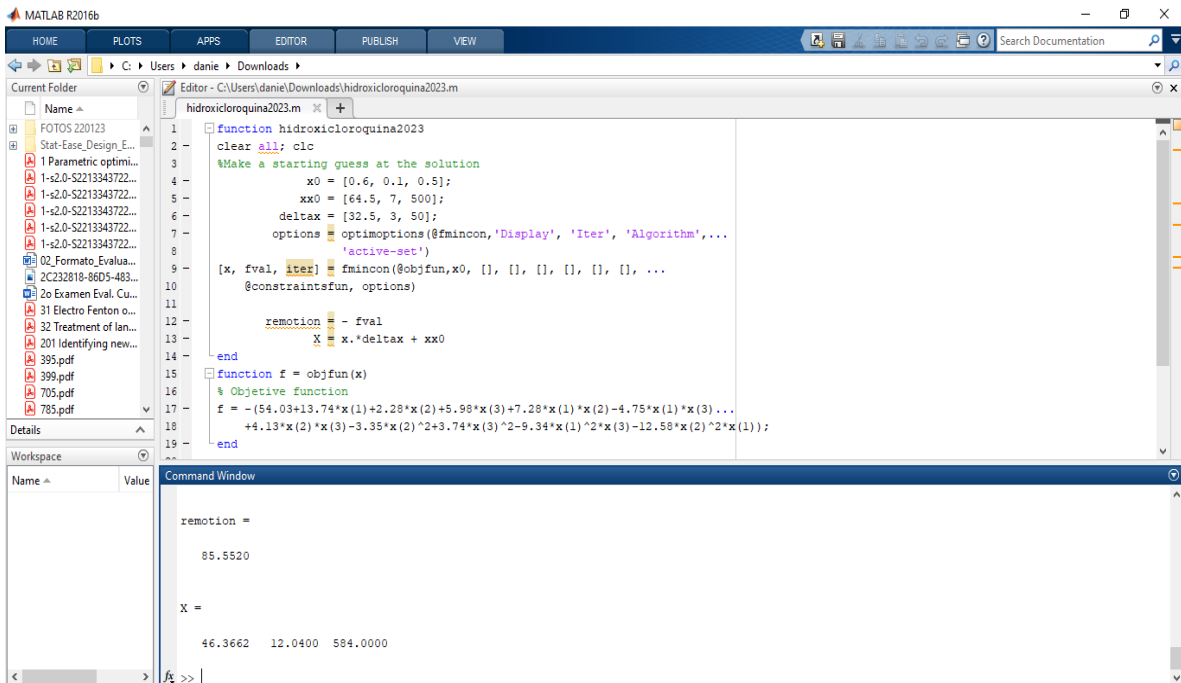
- Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 685–696. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1).
- Quesada, I., Javier, U., Haza, J., Wilhelm, A.-M., & Delmas, H. (n.d.). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. In *Revista CENIC Ciencias Biológicas* (Vol. 40, Issue 3).
- Regalado-Méndez, A., Mentado-Morales, J., Vázquez, C. E., Martínez-Villa, G., Cordero, M. E., Zárate, L. G., Skogestad, S., & Peralta-Reyes, E. (2018). Modeling and Hydraulic Characterization of a Filter-Press-Type Electrochemical Reactor by Using Residence Time Distribution Analysis and Hydraulic Indices. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(10). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0210>.
- Regalado-Méndez, A., Ruiz, M., Hernández-Servín, J. A., Natividad, R., Romero, R., Cordero, M. E., Estrada-Vásquez, C., & Peralta-Reyes, E. (2020). Electrochemical mineralization of ibuprofen on BDD electrodes in an electrochemical flow reactor: Numerical optimization approach. *Processes*, 8(12), 1–17. <https://doi.org/10.3390/pr8121666>.
- Regalado-Méndez, A., Zavaleta-Avendaño, J., Peralta-Reyes, E., & Natividad, R. (2023). Convex optimization for maximizing the degradation efficiency of chloroquine in a flow-by electrochemical reactor. *Journal of Solid State Electrochemistry*. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05452-7>.
- Rosenfeld, P. E. (Paul E., & Feng, L. G. H. (2011). *Risks of hazardous wastes*. Elsevier/William Andrew.
- Ruíz M. M., (2019). Degradación electroquímica de ibuprofeno en un reactor FM01-LC con electrodos de BDD: Optimización por el método de superficie de respuesta, [Tesis de maestría]. Universidad del Mar.
- Secretaría de economía, (2021). NMX-AA-187-SCFI-2021: Análisis de Agua—Medición de Carbono Orgánico Total en Aguas Naturales, Salinas, Residuales y Residuales Tratadas.
- Segura Alba, O., Nieto Fernández-Pacheco, A., & Pardo Ríos, M. (2020). Oxygenation device with reservoir and PEEP (ODRPEEP) in patients with acute respiratory distress due to COVID-19. *Medicina Clínica (English Edition)*, 155(3), 133–134. <https://doi.org/10.1016/j.medcle.2020.04.010>.
- Sigma-Aldrich. (2019). Ficha de seguridad. Hidroxicloroquine sulfate.
- Singh A, Roopkishora C, Singh L et al (2015) Development and validation of reversed-phase high performance liquid chromatographic method for hydroxycchloroquine sulphate. *Indian J Pharm Sci* 77(5):586–591.

- Şimşek Yavuz, S., & Ünal, S. (2020). Antiviral treatment of covid-19. In *Turkish Journal of Medical Sciences* (Vol. 50, Issue SI-1, pp. 611–619). Turkiye Klinikleri. <https://doi.org/10.3906/sag-2004-145>.
- Song, J., Li, W., Li, Y., Mosa, A., Wang, H., & Jin, Y. (2019). Treatment of landfill leachate RO concentration by Iron–carbon micro–electrolysis (ICME) coupled with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with emphasis on convex optimization method. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 31(1), 49–55. <https://doi.org/10.1080/09542299.2018.1552086>.
- Song, S., Zhan, L., He, Z., Lin, L., Tu, J., Zhang, Z., Chen, J., & Xu, L. (2010). Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 614–621. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.051>.
- Švancara, I., Vytřas, K., Kalcher, K., Walcarius, A., & Wang, J. (2009). Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. In *Electroanalysis* (Vol. 21, Issue 1, pp. 7–28). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/elan.200804340>.
- Tang, C., Cui, D., Li, Z., Yu, L., Xue, J., & Yin, X. (2023). Electrooxidation degradation of hydroxychloroquine in wastewater using a long-acting Ti-based PbO<sub>2</sub> anode with an arc-sprayed (Ti,Zr)N interlayer. *Chemosphere*, 335. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139074>.
- Tejada, C., Quiñonez, E., y Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad De Ciencias Básicas*, 10(1), 80-101. doi: 10.18359/rfcb.341.
- Teresa Del Ángel Sánchez, M., García-alamilla, P., Mercedes Lagunes-Gálves, L., García-alamilla, R., & Gregorio Cabrera Culebro, E. (2015). Aplicación de metodología de superficie de respuesta para la degradación de naranja de metilo con TiO<sub>2</sub> sol-gel sulfatado. In *Rev. Int. Contam. Ambie* (Vol. 31, Issue 1).
- Vázquez-Rodríguez, J. G., Solís-Castillo, L. A., & Cruz-Martínez, F. J. (2017). Frequency and clinical evolution of acute renal failure in obstetric patients treated in the Intensive Care Unit of a high-specialty hospital in Mexico City. *Medicina Intensiva*, 41(4), 255–257. <https://doi.org/10.1016/j.medin.2016.03.006>.
- Wang, T., Zhou, Y., Cao, S., Lu, J., & Zhou, Y. (2019). Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 172, 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.106>.
- Wei, J., Zhu, X., & Ni, J. (2011). Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode in pulse current mode. *Electrochimica Acta*, 56(15), 5310–5315. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.006>.

- Xiong, X., Wang, K., Tang, T., Fang, J., & Chen, Y. (2021). Development of a chiral HPLC method for the separation and quantification of hydroxychloroquine enantiomers. *Scientific Reports*, *11*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87511-5>.
- Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade, F., & Amrane, A. (2012). Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, *31*(4), 515–523. <https://doi.org/10.1002/ep.10572>.
- Yousefi, Z., Zafarzadeh, A., & Ghezeli, A. (2018). Application of Taguchi's experimental design method for optimization of Acid Red 18 removal by electrochemical oxidation process. *Environmental Health Engineering and Management*, *5*(4), 241–248. <https://doi.org/10.15171/ehem.2018.32>.
- Yu, E., Mangunuru, H. P. R., Telang, N. S., Kong, C. J., Verghese, J., Gilliland, S. E., Ahmad, S., Dominey, R. N., & Gupton, B. F. (2018). High-yielding continuous-flow synthesis of antimalarial drug hydroxychloroquine. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, *14*, 583–592. <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.45>.
- Zhang, B., Sun, J., Wang, Q., Fan, N., Ni, J., Li, W., Gao, Y., Li, Y. Y., & Xu, C. (2017). Electro-Fenton oxidation of coking wastewater: optimization using the combination of central composite design and convex optimization method. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *38*(19), 2456–2464. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1265591>.

# Anexos

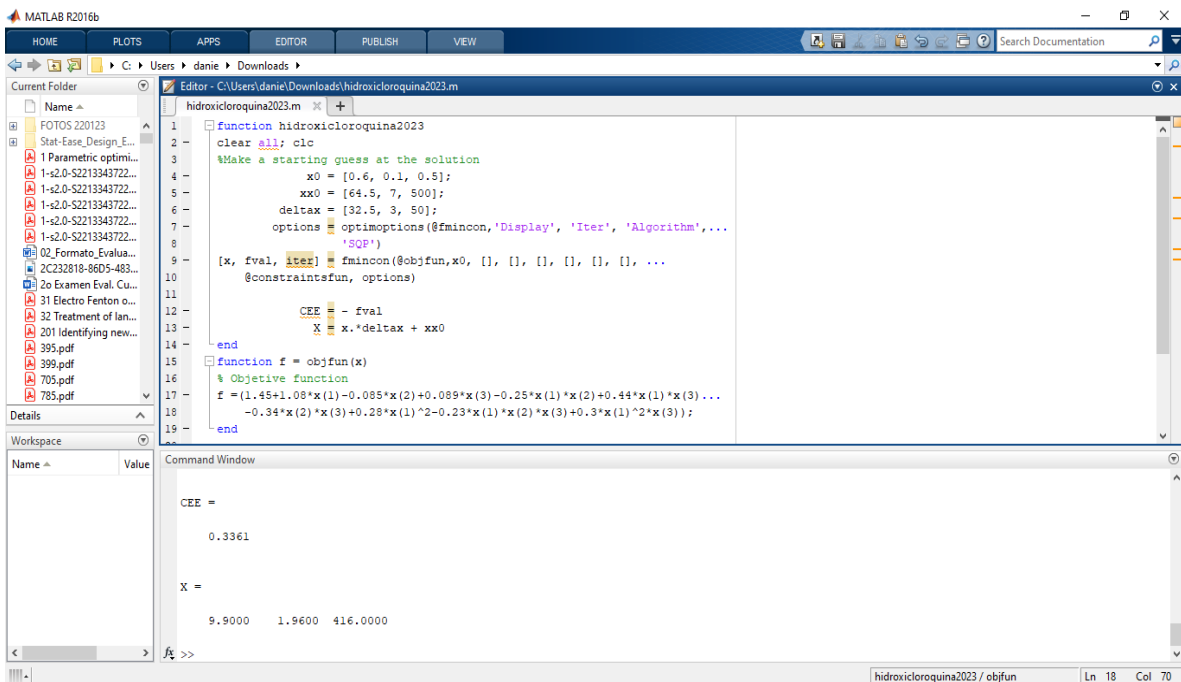
## Anexo 1. Códigos en Matlab: Optimización convexa.



```
function hidroxiloroquina2023
clear all; clc
%Make a starting guess at the solution
x0 = [0.6, 0.1, 0.5];
xx0 = [64.5, 7, 500];
deltax = [32.5, 3, 50];
options = optimoptions(@fmincon,'Display','Iter','Algorithm',...
'active-set')
[x, fval, iter] = fmincon(@objfun,x0, [], [], [], [], [], ...
@constraintsfun, options)
remotion = - fval
X = x.*deltax + xx0
end
function f = objfun(x)
% Objective function
f = -(54.03+13.74*x(1)+2.28*x(2)+5.98*x(3)+7.28*x(1)*x(2)-4.75*x(1)*x(3)...
+1.13*x(2)*x(3)-3.35*x(2)^2+3.74*x(3)^2-9.34*x(1)^2*x(3)-12.58*x(2)^2*x(1));
end
```

Command Window

```
remotion =
85.5520
X =
46.3662 12.0400 584.0000
```



```
function hidroxiloroquina2023
clear all; clc
%Make a starting guess at the solution
x0 = [0.6, 0.1, 0.5];
xx0 = [64.5, 7, 500];
deltax = [32.5, 3, 50];
options = optimoptions(@fmincon,'Display','Iter','Algorithm',...
'SQP')
[x, fval, iter] = fmincon(@objfun,x0, [], [], [], [], [], ...
@constraintsfun, options)
CEE = - fval
X = x.*deltax + xx0
end
function f = objfun(x)
% Objective function
f = (1.45+1.08*x(1)-0.085*x(2)+0.089*x(3)-0.25*x(1)*x(2)+0.44*x(1)*x(3)...
-0.34*x(2)*x(3)+0.28*x(1)^2-0.23*x(1)*x(2)*x(3)+0.3*x(1)^2*x(3));
end
```

Command Window

```
CEE =
0.3361
X =
9.9000 1.9600 416.0000
```

Anexo 2. Cinéticas de reacción. Método de superficie de respuesta.

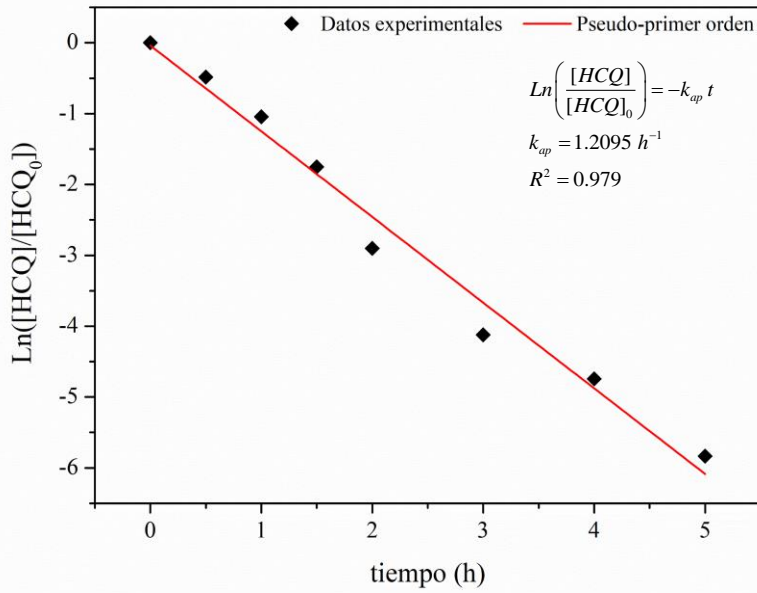


Figura 22. Cinética de la degradación de HCQ.

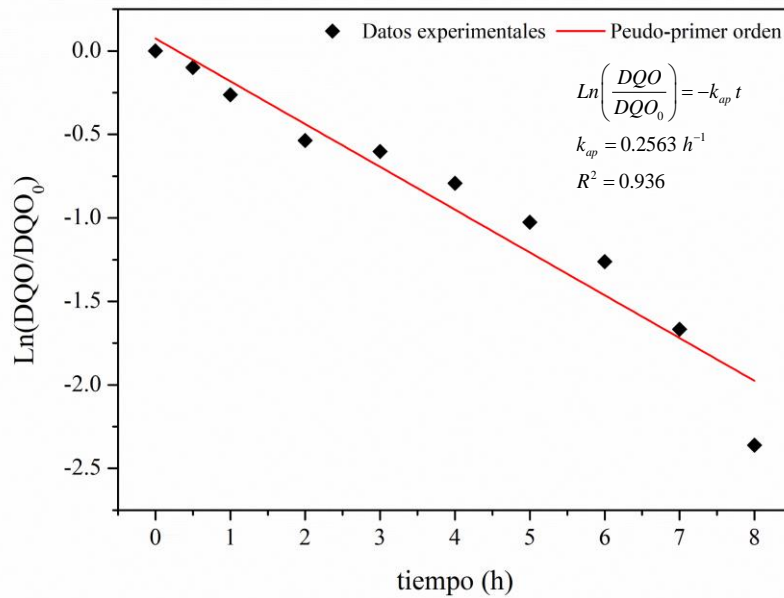
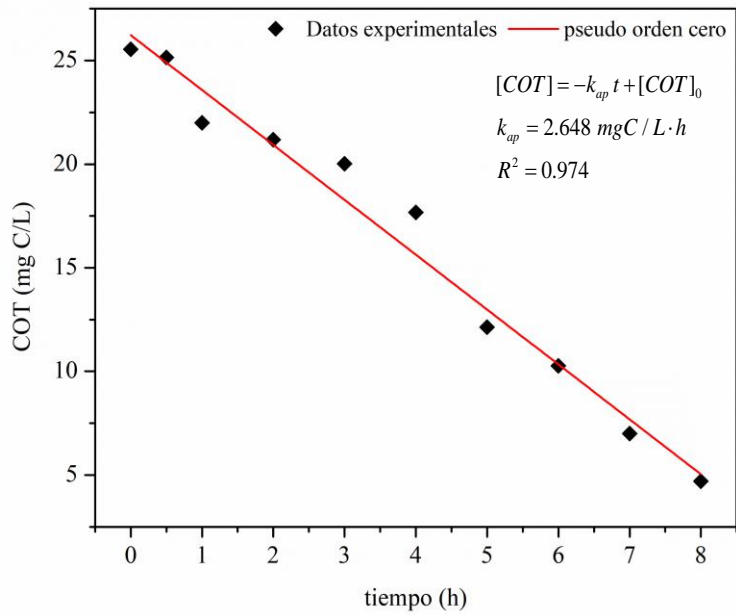
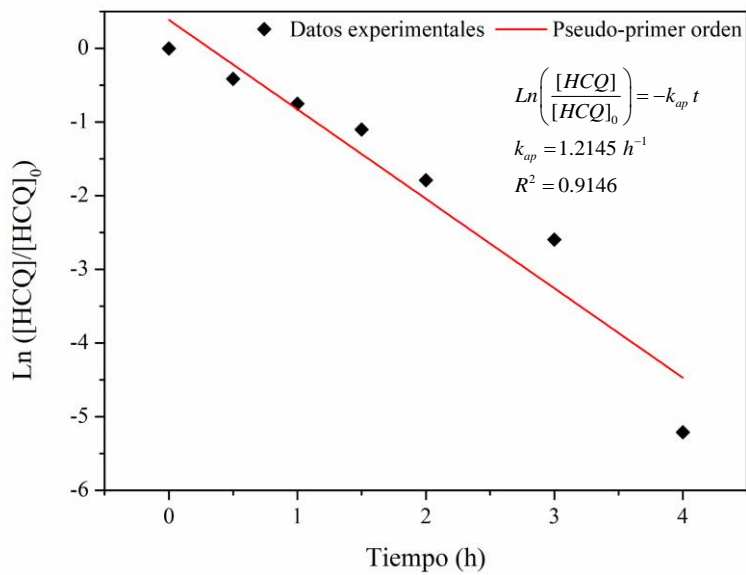


Figura 23. Cinética de la remoción de DQO.

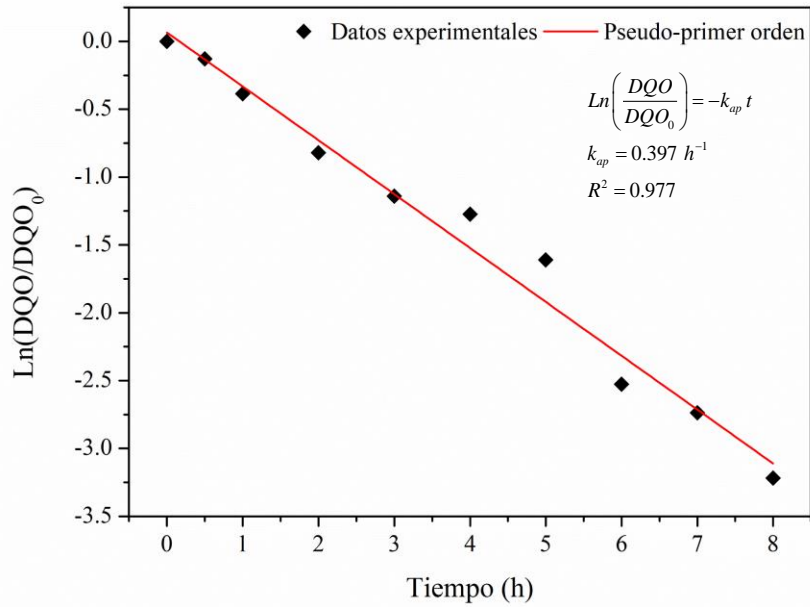


**Figura 24.** Cinética de remoción de COT.

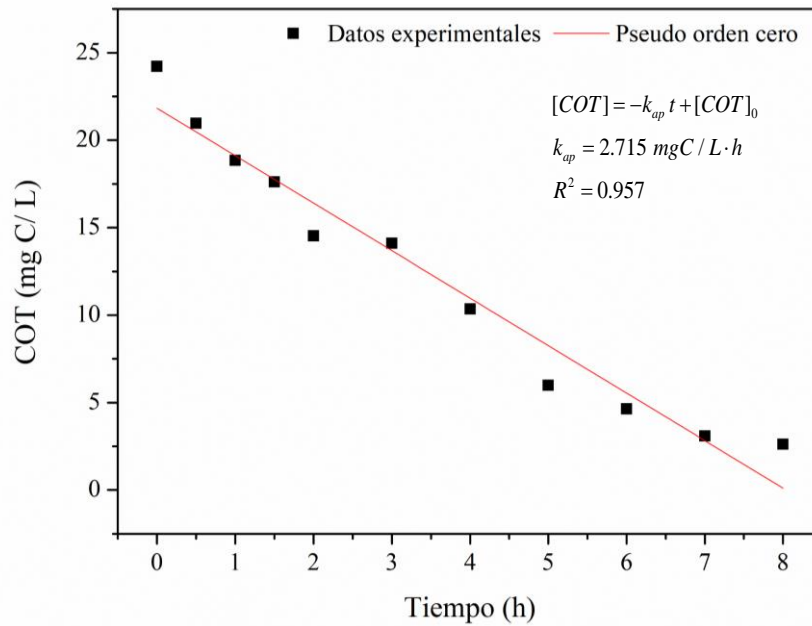
Anexo 3. Cinéticas de reacción. Optimización convexa.



**Figura 25.** Cinética de degradación de HCQ.



**Figura 26.** Cinética de remoción de DQO.



**Figura 27.** Cinética de remoción COT.

## Productos Obtenidos

### 1. Congresos:

**Congreso:** The XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society.

**Título:** Optimización convexa de la degradación electroquímica de cloroquina.

**Congreso:** The XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society.

**Título:** Optimización mediante el MSR de la mineralización del herbicida metamitrona en un reactor de flujo tipo filtro prensa.

**Congreso:** XLIV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

**Título:** Evaluación toxicológica del agua residual tratada por electrooxidación de cloroquina.

**Congreso:** 31st International materials research congress 2023.

**Título:** Parametric optimization for maximizing the degradation efficiency of the hydroxychloroquine in a bath electrochemical reactor.

### 2. Participaciones

**Evento:** “Conoce tu Universidad”. Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel.

**Actividad:** Degradación electroquímica de contaminantes emergentes.





**BUAP.**



## La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente

# CONSTANCIA

A: D. Vásquez Hernández, J. Zavaleta Avendaño, E. Peralta Reyes, E. Robles Gómez, G. Martínez Villa, L. G. Zarate, M. E. Cordero, A. Regalado Méndez

Por su destacada participación en la modalidad Póster, con el trabajo titulado:

**Optimización convexa de la degradación electroquímica de cloroquina**

Dentro del XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, **en modalidad híbrida**, celebrado del 10 al 14 de octubre de 2022 en la Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Ingeniería de la BUAP, Puebla, Pue., México.

**Dr. José A. Cabral Miramontes**  
Presidente del Comité Ejecutivo  
SMEQ 2021 -2023

**Dra. Erika Méndez Albores**  
Presidenta del Comité Organizador  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



**BUAP.**



## La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente

# CONSTANCIA

A: D. Vásquez Hernández, L. Ortíz García, A. Regalado Méndez, G. Martínez Villa, E. Robles Gómez, L. G. Zarate, M. E. Cordero, E. Peralta Reyes

Por su destacada participación en la modalidad Póster, con el trabajo titulado:

**Optimización mediante el MSR de la mineralización del herbicida metamitrona en un reactor de flujo tipo filtro prensa**

Dentro del XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, **en modalidad híbrida**, celebrado del 10 al 14 de octubre de 2022 en la Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Ingeniería de la BUAP, Puebla, Pue., México.

**Dr. José A. Cabral Miramontes**  
Presidente del Comité Ejecutivo  
SMEQ 2021 -2023

**Dra. Erika Méndez Albores**  
Presidenta del Comité Organizador  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla




**LA UNIVERSIDAD DEL MAR**  
otorga la presente

**CONSTANCIA**

a:

**Diego Vizarratea Vásquez ,  
Daniel Vásquez Hernández**

Por participar en la actividad: "Degradación electroquímica de contaminantes emergentes" durante la jornada de puertas abiertas "CONOCE TU UNIVERSIDAD" llevada a cabo los días 2 y 3 de marzo de 2023, en la Universidad del Mar Campus Puerto Ángel.

Puerto Ángel, Oaxaca. Marzo de 2023



DRA. MARÍA DEL ROSARIO ENRIQUEZ ROSADO  
VICE-RECTORA ACADÉMICA  
UNIVERSIDAD DEL MAR



Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



**XLIV**  
ENCUENTRO NACIONAL DE LA  
AMIDIQ

Investigación e industria: inclusión, retos y oportunidades para la Ingeniería Química en México

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.  
otorga el presente

**RECONOCIMIENTO**

a:

**Daniel Vásquez Hernández, Ever Peralta Reyes, Juan F. Meraz Hernando,  
Alejandro Regalado Méndez.**

Por la presentación del trabajo:

**EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA DEL AGUA RESIDUAL TRATADA POR ELECTROOXIDACIÓN DE CLOROQUINA**

En el área de INGENIERÍA AMBIENTAL en modalidad CARTEL  
ID: 399

**XLIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ**



Dr. María Rosalva Hernández  
Presidenta del Comité Organizador



Dr. Jorge Ramón Robledo Ortiz  
Presidente Nacional de la AMIDIQ



Dr. Tomás Nuñez García  
Presidente del Comité Técnico

**UDLAP**

Huatulco, Oaxaca, México 30 de mayo al 2 de junio de 2023

The Organizing Committee  
Acknowledges the Participation of

**Daniel Vásquez**

in the  
**31st International Materials Research Congress**  
held in Cancun, Mexico  
from August 13th to 18th, 2023

  
**Dr. Jesús González Hernández**  
SMMater President