



Universidad del Mar
Campus Puerto Ángel

“Mineralización de cloroquina en un reactor de flujo electroquímico
equipado con electrodos de diamante dopado con boro (DDB): Optimización
convexa y método de superficie de respuesta”

TESIS

Que para obtener el Título Profesional de Ingeniera Ambiental

Presenta

Juliana Zavaleta Avendaño

Director

Dr. Alejandro Regalado Méndez

Puerto Ángel, Oaxaca 2023

Agradecimientos

Al proyecto de investigación interno de la UMAR “**Modelado y optimización paramétrica de la mineralización electroquímica de fármacos contra el COVID-19 (hidroxicloroquina y cloroquina) en un reactor electroquímico de flujo equipado con electrodos de diamante dopados con boro**”, con CUP: **2II2104**, que me permitió llevar a cabo esta investigación.

A mi director de tesis y director del proyecto, el Dr. Alejandro Regalado Méndez.

A mis revisores, el Dr. Ever Peralta Reyes, Dr. Edson Robles Gómez, Dr. Carlos Estrada Vázquez y al Dr. Carlos Javier Escudero Santiago.

A toda mi familia, especialmente mi madre, y a todas las personas que me acompañaron en este tiempo.

A todos ellos: ¡Gracias!

Abreviaturas y símbolos

CA: Cronoamperometría

CCR: Central compuesto rotatorio

CE: Consumo de energía

CEs: Contaminantes emergentes

CP: Cronopotenciometría

CQ: Cloroquina

CQP: Fosfato de cloroquina

DDB: Diamante dopado con boro

DSA: Ánodos dimensionalmente estables (siglas en inglés)

EM: Eficiencia de mineralización

FDA: Administración de Alimentos y Medicamentos (siglas en inglés)

MSR: Metodología de superficie de respuesta

OC: Optimización convexa

POAs: Procesos de oxidación avanzada

PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales

VC: Voltamperometría cíclica

η_{EM} : Ecuación que ajusta el comportamiento de la eficiencia de mineralización

η_{CE} : Ecuación que ajusta el comportamiento del consumo de energía

E_{cel} : Potencial promedio de la celda

I : Intensidad de corriente aplicada

t : Tiempo de reacción

V_s : Volumen de la solución

TOC_0 : TOC inicial

TOC_t : TOC después de 9 h

$(\Delta TOC)_{exp}$: Diferencia de TOC experimental

CT : Costo total del proceso

ξ : Precio de la energía eléctrica industrial en San Pedro Pochutla (\$/kW h)

ϕ : Precio de electrolito (\$/g)

C_E : Consumo de energía (kW h/L)

$C_{Electrolito}$: Consumo de electrolito (g/L)

k_{ap} : Constante de velocidad aparente (h^{-1})

Índice de contenido

1. Introducción	2
2. Marco teórico	5
2.1. Contaminación de agua por contaminantes emergentes	5
2.1.1. Cloroquina	7
2.2. Métodos de degradación de contaminantes emergentes en agua	8
2.2.1. Físicoquímicos	8
2.2.2. Biológicos	9
2.2.3. Oxidación Avanzada (Foto-degradación y electrólisis/electro-oxidación)	9
2.3. Degradación electroquímica	12
2.3.1. Microelectrólisis (Técnicas electroquímicas)	12
2.4. Tipos de reactores utilizados en la electroquímica	16
2.4.1. Reactores batch	16
2.4.2. Reactores tubulares (PFR, por sus siglas en inglés)	16
2.4.3. Reactores continuos de tanque agitado (CSTR, por sus siglas en inglés)	16
2.4.4. Reactor tipo filtro prensa	16
2.5. Parámetros que afectan la electrólisis	18
2.5.1. Efecto del material de electrodo	18
2.5.2. Efecto del electrolito	18
2.5.3. Efecto del pH	19
2.5.4. Efecto de la densidad de corriente	19
2.5.5. Efecto del flujo	19
2.6. Estimación de costos y eficiencias	20
2.6.1. Eficiencia de mineralización	20
2.6.2. Consumo de energía	20
2.6.3. Costo total del proceso	20
2.7. Optimización	21
2.7.1. Metodología de superficie de respuesta (MSR)	21
2.7.2. Optimización convexa (OC)	22
2.7.3. Análisis de Pareto	23
3. Antecedentes	24
4. Justificación	27

5. Hipótesis	28
6. Objetivos	29
6.1. Objetivo general	29
6.2. Objetivos específicos	29
7. Metodología	30
7.1. Microelectrólisis	30
7.2. Macroelectrólisis	31
7.2.1. Soluciones sintéticas	31
7.2.2. Sistema experimental	31
7.2.3. Diseño experimental	32
7.2.4. Análisis de respuestas	33
7.3. Proceso de optimización	34
7.3.1. Método de superficie de respuesta (MSR)	34
7.3.2. Optimización convexa	35
8. Resultados y discusión	36
8.1. Microelectrólisis	36
8.2. Macroelectrólisis	40
8.2.1. Análisis de carbono orgánico total (TOC)	40
8.2. Modelo ajustado	43
8.3. Proceso de optimización	49
8.3.1. Método de superficie de respuesta	49
8.3.2. Optimización convexa	53
8.4. Costos	57
8.5. Cinética de reacción	59
9. Conclusiones	63
10. Referencias	65
Anexos	74
A- Métodos numéricos en la solución de la optimización convexa	74
B- Programa utilizado para la resolución del problema de optimización convexa en MatLab	77
C- Curva de calibración para el espectrofotómetro	79
D- Curvas de calibración para el analizador TOC	80
E- Productos obtenidos	81

Índice de figuras

Figura 1. Distribución mundial del agua (PNUMA, 2007).....	5
Figura 2. Introducción de CEs a los cuerpos de agua.	6
Figura 3. Estructura molecular de la Cloroquina.	7
Figura 4. Métodos de degradación de CEs.....	8
Figura 5. Sistema electroquímico.....	13
Figura 6. Sistema electroquímico utilizado en la voltamperometría cíclica.	14
Figura 7. Gráfica del resultado de la voltamperometría cíclica.	14
Figura 8. Gráfica del resultado de la cronoamperometría.	15
Figura 9. Gráfica del resultado de la cronopotenciometría.	15
Figura 10. Etapas de la MSR.....	21
Figura 11. Procedimiento de la MSR.....	22
Figura 12. Metodología del proceso de mineralización de cloroquina.	30
Figura 13. Celda electroquímica usada en la microelectrólisis.	31
Figura 14. Sistema experimental: 1. Tanque de almacenamiento, 2. Bomba de recirculación, 3. Rotámetro, 4. Reactor FM01-LC, 5. Fuente de energía.	32
Figura 15. Analizador TOC.....	34
Figura 16. Voltamperometría cíclica de CQ (150 mg/L en Na ₂ SO ₄ a 0.1 M).....	36
Figura 17. Cronoamperometría de CQ 150 mg/L a diferentes potenciales.....	37
Figura 18. Recta de la ecuación Cottrell para la determinación de coeficientes de difusión.	38
Figura 19. Cronopotenciometría de CQ 150 mg/L a diferentes intensidades de corriente.	39
Figura 20. Régimen de control en sistemas electroquímicos.....	40
Figura 21. Espacio del diseño experimental seleccionado.....	41
Figura 22. Cambio de color de la solución.	43
Figura 23. Diagramas de paridad para la a) eficiencia de mineralización y b) el consumo de energía.....	47
Figura 24. Diagramas de perturbación del proceso de mineralización para las variables de respuesta.....	48
Figura 25. Gráfica de barras del análisis de Pareto.....	48
Figura 26. Diagrama de deseabilidad del proceso de optimización.....	50

Figura 27. Gráficas de interacciones de factores y la eficiencia de mineralización. a) Interacción del pH_0 y la j ; b) interacción entre pH_0 y Q , y c) interacción entre j y Q	51
Figura 28. Gráficas de interacciones de factores y el consumo de energía. a) Interacción del pH_0 y la j ; b) interacción entre pH_0 y Q , y c) interacción entre j y Q	52
Figura 29. Región óptima de operación	53
Figura 30. Gráficas de contornos para la eficiencia de mineralización, interacción entre dos variables. a) Interacción entre pH_0 y j , b) interacción entre pH_0 y Q , y c) interacción entre j y Q . ..	56
Figura 31. Gráficas de contornos para el consumo de energía, interacción entre dos variables. a) Interacción entre pH_0 y j , b) interacción entre pH_0 y Q , y c) interacción entre j y Q	57
Figura 32. Espectros UV de la degradación de Cloroquina.	59
Figura 33. Perfil de concentración de CQ.	60
Figura 34. Gráfica de la pseudo cinética de reacción.....	61
Figura 35. Gráfica para determinar el coeficiente de transferencia de masa.....	62
Figura 36. Curva de calibración UV-Vis.	79
Figura 37. Curvas de calibración para el TOC.....	80

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la cloroquina.	7
Tabla 2. Procesos de oxidación avanzada.	10
Tabla 3. Potencial de oxidación de especies oxidantes.	11
Tabla 4. Tipos de reactores utilizados en electroquímica.....	17
Tabla 5. Valores y niveles de los parámetros de operación.....	32
Tabla 6. Diseño experimental.....	33
Tabla 7. Respuestas del sistema experimental.	42
Tabla 8. Análisis de varianza (ANOVA) para la eficiencia de mineralización.....	45
Tabla 9. Análisis de varianza (ANOVA) para el consumo de energía.....	45
Tabla 10. Criterios de optimización en la MSR.	49
Tabla 11. Validación experimental de las condiciones óptimas de operación.	53
Tabla 12. Resultados de la optimización convexa.....	55
Tabla 13. Comparación entre POAs en la mineralización de CQ.	58
Tabla 14. Comparación entre métodos de resolución del problema.....	76

Resumen

La escasez de agua a la que se enfrenta el mundo es uno de los factores determinantes para el tratamiento de aguas residuales. En este trabajo se llevó a cabo la mineralización de cloroquina (CQ) mediante oxidación electroquímica en un reactor electroquímico de flujo equipado con electrodos de diamante dopado con boro (DDB).

Se determinó por voltamperometría cíclica la reacción de oxidación que lleva a cabo la CQ en el sistema electroquímico y que la reacción es irreversible pues no presentó pico de reducción, además se usaron técnicas electroquímicas como la cronoamperometría y cronopotenciometría para la caracterización de la CQ y determinar el tipo de transferencia asociada al sistema, encontrando que el proceso se lleva a cabo mediante transferencia de masa.

El proceso se modeló mediante polinomios de segundo orden y se optimizó por metodología de superficie de respuesta (MSR) usando el software Design Expert® V. 10 y optimización convexa, las condiciones óptimas mediante MSR fueron: $\text{pH}_0 = 9.75$, $j = 155.0 \text{ mA/cm}^2$ y $Q = 1.0 \text{ L/min}$, obteniendo una eficiencia de mineralización (EM) de 52.17% y un consumo de energía de 15.94 kW h/mg TOC; y las condiciones óptimas mediante optimización convexa fueron obtenidas para cada respuesta ya que se hace de forma individual: en el caso de la eficiencia de mineralización se obtuvo una $\text{EM} = 66.0\%$ $\text{pH}_0 = 9.75$, $j = 155.44 \text{ mA/cm}^2$ y $Q = 1.09 \text{ L/min}$, y para el caso del consumo de energía se obtuvo un $\text{CE} = 17.97 \text{ kW h/mg TOC}$ a $\text{pH}_0 = 9.74$, $j = 154.60 \text{ mA/cm}^2$ y $Q = 1.01 \text{ L/min}$.

Se calculó el costo total del proceso contemplando el consumo de energía y el consumo de electrolito, el valor fue de 10.11 \$MXN/L. Así mismo se obtuvo una cinética de pseudo-primer orden para la reacción de mineralización de la CQ.