

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MATERIALES

4.1.1 Químicos

Todos los reactivos químicos que se usaron en este trabajo tuvieron grado analítico sin ninguna purificación o tratamiento previo al trabajo experimental (tabla 2). En el caso del agua, se utilizó agua pura para las mediciones de HPLC y agua tridestilada para la preparación de las soluciones, que se obtuvo de “HERCOTEC”.

Reactivo	Marca	CAS N°	Masa Molar (g/mol)
Agua	RBN Reactivos	7732-18-5	18
HNO ₃	MEYER	7697-37-2	63.01
HCl	MEYER	7647-01-0	36.46
CH ₃ OH	Fermont	67-56-1	32.04
Na ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	7757-82-6	142.04
Amoxicilina	Sigma	26787-78-0	365.40
Pb	MERK		207.20
H ₂ SO ₄	J.T.Baker	7664-93-9	98.08

Tabla 2: Reactivos

4.1.2 Celda Electroquímica.

Para el diseño del tratamiento electroquímico se utilizó un potenciostato galvanostato tipo PJT24-1 de la marca TACUSSEL électromique. Además de una celda de vidrio tipo “batch”, electrodo de sulfato de mercuroso (0.65 volts frente a electrodo normal de hidrógeno) de la marca ALS como referencia y un electrodo de alambre de platino tipo

espiral como electrodo auxiliar. La parrilla de agitación utilizada fue un tipo CIMAREC de la marca Thermo Scientific.

El único material de electrodo sintetizado fue el dióxido de plomo. Se fabricó bajo la anodización de una placa de plomo con 4 cm^2 por cara, aplicando 50 mA/cm^2 durante 90 min con H_2SO_4 al 10 % acuoso y agitación constante. Se utilizaron dos contra electrodos de plomo posicionados en ambos lados de la placa con las mismas dimensiones y electrodo de sulfato mercurioso como referencia.

4.2 METODOLOGÍA

Este trabajo está respaldado por los estudios experimentales que se llevaron a cabo en el periodo de primavera 2016, entre los meses de enero a abril del año en cuestión. Los trabajos se realizaron principalmente en el “Laboratorio de Electrocatálisis” de la Universidad de las Américas Puebla. Y tienen como característica principal hacer un análisis experimental comparativo de tres tipos de electrodos, en la degradación electrocatalítica de amoxicilina en medio acuoso.

Los materiales de electrodo seleccionados fueron diamante dopado con boro (BDD), dióxido de plomo (PbO_2) y dióxido de estaño (SnO_2), por sus características como buenos electrodos en la degradación de moléculas orgánicas vía oxidación anódica. Las principales variables que se tomaron en cuenta en el análisis comparativo de la degradación de amoxicilina fueron:

- Estimación de la concentración de amoxicilina en función de su absorbancia en UV-Vis y diferencias en los espectros de las soluciones electrocatalizadas con diferentes electrodos durante la reacción.

- Degradación de amoxicilina y posible fragmentación en subproductos observables por el método de HPLC utilizado.

Finalmente, como parte complementaria del análisis experimental, se seleccionó el experimento más favorecido por el material de electrodo y la densidad de corriente aplicada. Y se extendió el tiempo de electroxidación a 4 horas para observar si mantenía su comportamiento, además de medir la cantidad de mineralización a CO₂ obtenida a medida que se analizaba bajo carbón orgánico total (COT). Finalmente utilizando la información previa, se hizo una estimación de la “Eficiencia en la Corriente de Mineralización” (ECM) para este experimento.

4.2.1 Degradación electrocatalítica de amoxicilina en agua

El diseño del sistema electroquímico busco optimizar las condiciones microanalíticas y simular procesos lo más parecidos posibles para cada experimento. Cada uno de los experimentos se llevó a cabo en una celda de vidrio tipo “batch” con una capacidad de 180 ml, bajo un ambiente de corriente controlada (galvanostato) y en agitación constante a 600 rpm con un agitador magnético. Los electrodos de referencia y auxiliar (cátodo) utilizados para cada caso fueron electrodo de sulfato mercurioso y alambre de platino en espiral. Mismos que se mantuvieron separados a un centímetro de distancia entre ellos y con respecto al electrodo de trabajo durante la electrólisis. Para cada experimento se utilizó una solución de amoxicilina en agua a 100 ppm (mg/L) con sulfato de sodio al 50 mM como electrolito soporte. Esta solución se preparó unas pocas horas antes de la electrooxidación en cada experimento, con agua tridestilada y sonicado.

La estrategia principal fue variar la densidad de corriente (mA/cm^2) aplicada para cada uno de los electrodos. Y medir los resultados a través de los parámetros comparativos o variables. Para lograrlo, se tomaron alícuotas a distintos tiempos y se analizaron en HPLC y UV-Vis. Se tomaron un total de 6 alícuotas por experimento de 1.33 ml.

El experimento buscó observar patrones en el comportamiento de cada tipo de electrodo. Por lo cual solo se trabajó en tiempos relativamente cortos, dentro del lapso de 1 hora. Donde las alícuotas se tomaron en función del tiempo de acuerdo con la siguiente tabla.

Nombre alícuota	Tiempo (min)	UV-Vis/HPLC
Amn.1	0	X
Amn.2	5	X
Amn.3	15	X
Amn.4	25	X
Amn.6	35	X
Amn.8	60	X

Tabla 3: Extracción de Alícuotas

Donde “A” es el tipo de ánodo (P, B y S para PbO₂, BDD, y SnO₂ respectivamente) y “mn” es la densidad de corriente (δ) aplicada para cada experimento. La densidad de corriente a su vez varió para cada electrodo de acuerdo a la tabla 4.

δ (mA/cm)	PbO ₂	BDD	SnO ₂
15	X	X	
20	X	X	X
25	X	X	X
30	X	X	X
35	X	X	X
50		X	

Tabla 4: Densidad de Corriente

4.2.2 Caracterización analítica

Se usaron varias técnicas analíticas a manera de seguir la cinética de degradación de la molécula modelo y la composición de la solución durante los procesos de electroxidación.

4.2.2.1 HPLC

La cromatografía de gases a alta presión se ha usado en repetidas ocasiones como técnica de caracterización de productos en el tratamiento de agua residual por distintas estrategias. (Segneanu, 2013) (Wang & Wang, 2006) Además de la detección de amoxicilina en agua (Benito-Peña, 2006). Este experimento buscó observar la degradación de amoxicilina por la disminución del área bajo la curva en un cronograma, además de un posible patrón de fragmentación en intermediarios con diferente polaridad. Para este cometido HPLC brinda un buen acercamiento, pues si existen subproductos que tengan un corrimiento cromatográfico diferente con el método utilizado, su intensidad y señal en el cromatograma será variable a distintos tiempos de degradación.

Los cromatogramas se obtuvieron 24 horas después de haber transcurrido la electrooxidación con un HPLC 1260 Infinity de la marca Agilent Technologies. El método consistió en un flujo de 1 ml/min, con fase móvil Metanol:Agua al 55:45, usando una columna ODS 3, 4.6 x 150 mm y 5 μ m de fase estacionaria e inyecciones de 20 μ l de las alícuotas, durante corridas de 10 a 5 min.

4.2.2.2 UV-vis

La cinética de oxidación de grupos cromóforos en la amoxicilina se siguió en base a la disminución de los máximos de absorbancia en UV-Vis (230 y 270nm) y un punto en 221nm (este último para relacionarlo con los cromatogramas en HPLC). La ley de Beer nos indica que la concentración es proporcional a la absorbancia, pero esto solo es indicativo de la fragmentación de la amoxicilina en otras especies por la ruptura de sus grupos cromóforos, no de su mineralización.

Para el estudio comparativo de la descomposición de amoxicilina se utilizó un espectrofotómetro UV-1800 de Shimadzu y se siguieron máximos en las longitudes de onda (λ) de 271 y 230 nm, además del punto en 221 nm. También, se tomó registro del espectro UV en el rango de 190 a 350 nm para las principales degradaciones.

Se hizo una estimación de la concentración de amoxicilina a partir del máximo en 230 nm, pues los plots tridimensionales obtenidos por HPLC revelaron que es a esta longitud de onda donde la especie con el corrimiento cromatográfico relacionado con amoxicilina, tiene la mayor contribución.

4.2.2.3 COT

El carbón orgánico total es un parámetro muy importante para la estimación del nivel de contaminación en soluciones acuosas. Representa la cantidad en mg de carbono presentes solo en moléculas orgánicas. Se puede calcular analíticamente haciendo una digestión ácida de las soluciones problema, que con ayuda de un indicador que reacciona con el ácido remanente puede medirse espectrofotométricamente. Si las electrodegradaciones se llevaron a cabo hasta la mineralización de CO₂ que escapa como gas, se notara una disminución en el carbón orgánico. El experimento se realizó en base a un método de bajo rango para la determinación de COT del espectrofotómetro HACH DR/4000U (Method 10129).

Una buena estimación del consumo energético durante la mineralización electroquímica de contaminantes orgánicos puede hacerse calculando la “Eficiencia en la Corriente de Mineralización” (ECM). Su porcentaje se calcula a través de la fórmula:

$$ECM (\%) = \frac{nFVs \Delta(COT)_{exp}}{4.32 \times 10^7 \times m \times I \times t} \times 100$$

Donde F es la constante de Faraday (96,487 C mol⁻¹), $\Delta(COT)_{exp}$ es el decaimiento experimental de COT, V_s el volumen de solución (en litros), 4.32×10^7 es el factor de conversión (=3600 s h⁻¹ x 12,000 mg of C mol⁻¹), m es el número de átomos de carbono por molécula de amoxicilina (16), I es la corriente aplicada (en A) y t es el tiempo de electrolisis (en h). El número de electrones transmitidos durante la reacción completa (n) es 70 de acuerdo a la reacción:

