



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Estudio Cinético de la Degradación de Ibuprofeno Mediante la Aplicación de un Método Electroquímico de Oxidación Avanzada en Muestras Acuosas

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA

PRESENTA: Luis Francisco Pineda Vega

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Hugo Albeiro Sadarriaga Noreña

CUERNAVACA, MORELOS

2024

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada, quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo brindado durante mi vida y en cada capítulo de mi formación académica, la culminación de esta etapa no hubiera sido posible sin ustedes.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por abrirme las puertas de la educación superior.

Al Centro de Investigaciones Químicas y a cada uno de los docentes que fueron participes en mi formación.

Al Laboratorio 225 por apoyarme en las lecturas UV/Vis

Al Laboratorio Nacional de Estructura de Macromoléculas

Un agradecimiento especial a la Dra. María Luisa García Betancourt, por las oportunidades académicas brindadas, las cuales fueron una parte importante en mi desarrollo académico.

Un agradecimiento especial al Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña por las enseñanzas, oportunidades académicas brindadas y por supuesto por el apoyo brindado en la realización de este proyecto.

A mis compañeros del Laboratorio y a mis compañeros de la licenciatura por el apoyo y consejos brindados.

Este proyecto se llevó a cabo en el laboratorio 313 perteneciente al Centro de Investigaciones Químicas.

Resumen

La contaminación en cuerpos de agua se ha convertido en un problema recurrente generado principalmente por actividades de origen antropogénico. Este tipo de contaminación puede ocasionar afectaciones en la vida acuática y humana. Una de las principales fuentes de contaminación del agua son los compuestos de origen farmacéutico como el ibuprofeno, el cual es el tercer medicamento de libre venta empleado a nivel mundial y se ha reportado que este tiene efectos citotóxicos, genotóxicos y de disrupción endocrina sobre algunos organismos acuáticos.

Contaminantes como el ibuprofeno no son removidos de manera eficiente por los tratamientos de agua primarios y secundarios, de manera que estos acaban en cuerpos agua pudiendo ocasionar afectaciones como las ya mencionadas. La implementación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento terciario, permiten una mejor degradación de contaminantes orgánicos que han resistido a los procesos anteriores.

En este trabajo se aplicó un proceso electroquímico de oxidación para la degradación de ibuprofeno presente en muestras acuosas. El proceso de degradación fue llevado a cabo en un reactor de 750 mL constituido por un ánodo de carbón residual obtenido a partir de baterías, motores eléctricos y de empaques mecánicos, un cátodo de acero inoxidable, una bomba que mantiene la circulación dentro del reactor y una fuente de alimentación de 30 V. El proceso de degradación fue monitoreado mediante espectroscopía UV-Vis

Se realizaron cinéticas de degradación trabajando con una concentración de 50 mg/L de ibuprofeno, un voltaje de 20 V, una densidad de corriente de 10 mA y 140 minutos de tratamiento a diferentes valores de pH: 10, 7 y 3, los resultados se probaron en modelos de orden cero, primer orden y segundo orden. Los porcentajes de degradación obtenidos para los distintos valores de pH fueron del 14.79%, 22.79% y del 91.4% respectivamente. Estos resultados permitieron establecer las mejores condiciones para la degradación del ibuprofeno. El modelo cinético de mejor ajuste fue el de orden cero, lo que sugiere que la degradación se originó principalmente en el ánodo. Adicionalmente se propuso la posible via de oxidación y su posible producto de degradación.

Introducción1
Capítulo 12
1.1 Antecedentes
1.2 Marco teórico
1.2.1 Contaminación del agua:
1.2.2 Ibuprofeno
1.2.3. Riesgos de la presencia de ibuprofeno en cuerpos de agua
1.2.4. Tratamiento de aguas residuales9
1.2.7. Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA)13
1.2.8. Reactor electroquímico15
1.2.10. Cinéticas de degradación
1.2.10. Cinéticas de degradación201.2.11. Método espectroscópico para el seguimiento de la degradacióndel Ibuprofeno231.2.12. Área bajo la curva25Capítulo 2262.1 Planteamiento del problema262.2 Justificación26
1.2.10. Cinéticas de degradación201.2.11. Método espectroscópico para el seguimiento de la degradacióndel Ibuprofeno231.2.12. Área bajo la curva25Capítulo 2262.1 Planteamiento del problema262.2 Justificación262.3 Hipótesis27
1.2.10. Cinéticas de degradación201.2.11. Método espectroscópico para el seguimiento de la degradacióndel Ibuprofeno231.2.12. Área bajo la curva25Capítulo 2262.1 Planteamiento del problema262.2 Justificación262.3 Hipótesis272.4 Objetivos27
1.2.10. Cinéticas de degradación201.2.11. Método espectroscópico para el seguimiento de la degradacióndel Ibuprofeno231.2.12. Área bajo la curva25Capítulo 2262.1 Planteamiento del problema262.2 Justificación262.3 Hipótesis272.4 Objetivos27General27
1.2.10. Cinéticas de degradación201.2.11. Método espectroscópico para el seguimiento de la degradacióndel Ibuprofeno231.2.12. Área bajo la curva25Capítulo 2262.1 Planteamiento del problema262.2 Justificación262.3 Hipótesis272.4 Objetivos27General27Objetivos específicos27

CONTENIDO

3.1.1. Materiales y reactivos
3.1.2. Preparación de soluciones con concetración 50 mg/L de IBP: 28
3.1.3. Reactor electroquímico utilizado para la degradación de
ibuprofeno
3.2 Metodología
3.2.1. Condiciones de la degradación electroquímica del ibuprofeno 29
3.2.2. Preparación de blancos y muestreo durante el proceso de
degradación electroquímica del IBPs30
3.2.3. Análisis UV-Vis y procesamiento de datos
3.2.4. Cinéticas de degradación y porcentaje de degradación
Capítulo 4 Resultados y Discusión
4.1 Espectros UV/Vis de la degradación de Ibuprofeno
4.2 Cinéticas de degradación y porcentajes de degradación
4.2.1. Cinética de degradación a pH 1034
4.2.2. Porcentaje de degradación a pH 10
4.2.3. Cinética de degradación IBP en condiciones neutras (pH 6.5) 38
4.2.4. Porcentaje de degradación IBP condiciones neutras (pH 6.5) 40
4.2.5. Cinética de degradación a pH 342
4.2.6. Porcentaje de degradación IBP a pH 3 44
4.2.7. Posible vía de degradación del Ibuprofeno 46
5.1 Conclusiones
5.2 Perspectivas
Referencias

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del ibuprofeno7
Figura 2. Esquema general de un sistema para el tratamiento preliminar de
aguas residuales (CONAGUA, 2015.)9
Figura 3. Esquema general para el tratamiento secundario de aguas
residuales (CONAGUA, 2015.)11
Figura 4. Esquema general del tratamiento de aguas residuales, adaptado de
(Caroline et al., 2017)12
Figura 5. Diferentes procesos de oxidación avanzada13
Figura 6. Esquema general de un reactor electroquímico y sus vías de
oxidación (Adaptado de Bampos et al., bampos 2021) 16
Figura 7. Forma molecular y forma ionizada del ibuprofeno
Figura 8. Cinética de orden cero21
Figura 9. Cinética de primer orden
Figura 10. Cinética de segundo orden
Figura 11. Diagrama general de un espectrofotómetro UV-Vis24
Figura 12. Área bajo la curva de la integral definida entre los puntos a y b.
(De Paula, 2000.)
Figura 13. Reactor electroquímico utilizado para la degradación de
ibuprofeno29
Figura 14. Espectro UV/Vis de la degradación de ibuprofeno. pH 10, [IBP]
50 mg/L
Figura 15. Espectro UV/Vis de la degradación de ibuprofeno. pH 6.5, [IBP]
50 mg/L
Figura 16. Espectro UV/Vis de la degradación de ibuprofeno. pH 3, [IBP] 50
mg/L
Figura 17. Cinética de orden cero; pH 10, [IBP] 50 mg/L 35

Figura 18. Cinética de primer orden; pH 10, [IBP] 50 mg/L 36
Figura 19. Cinética de segundo orden; pH 10, [IBP] 50 mg/L 36
Figura 20. Porcentaje de degradación IBP; pH 10, [IBP] 50 mg/L 38
Figura 21. Cinética de orden cero IBP; pH 6.5, [IBP] 50 mg/L 39
Figura 22. Cinética de primer orden IBP; pH 6.5, [IBP] 50 mg/L 40
Figura 23. Cinética de segundo orden IB; pH 6.5, [IBP] 50 mg/L 40
Figura 24. Porcentaje de degradación IBP; pH 6.5, [IBP] 50 mg/L41
Figura 25. Cinética de orden cero IBP; pH 3, [IBP] 50 mg/L 43
Figura 26. Cinética de primer orden IBP; pH 3, [IBP] 50 mg/L 43
Figura 27. Cinética de segundo orden IBP; pH 3, [IBP] 50 mg/L 44
Figura 28. Porcentaje de degradación IBP; pH 3, [IBP] 50 mg/L 46
Figura 29. Posible vía de degradación de ibuprofeno vía descarboxilación
del ácido propanoico

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de IBP en diferentes cuerpos de agua. Adaptada d	le
(Chopra & Kumar, 2020)	8
Tabla 2. Tipos de ánodo activos para un reactor electroquímico 1	7
Tabla 3. Resultados de las cinéticas de degradación IBP pH 103	4
Tabla 4. Resultados de la cinética de degradación IBP pH 6.5 3	9
Tabla 5. Resultados de la cinética de degradación IBP pH 34	-2

LISTA DE ABREVIATURAS

Ácido sulfúrico	$\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$
Antiinflamatorios no esteroideos	AINES
Ciclooxigenasas	COX
Cloro Elemental	Cl_2
Cobalto	Co
Coeficiente de determinación	R ²
Densidad de corriente	J
Diamante Dopado con Boro	DDB
Dióxido de Carbono	CO_2
Dióxido de Estaño	SnO_2
Dióxido de Iridio	IrO ₂
Dióxido de Plomo	PbO ₂
Dióxido de Rutenio	RuO ₂
Hidróxido	OH-
Hidróxido de Sodio	NaOH
Ibuprofeno	IBP
Litro	L
Logaritmo natural	Ln
Microgramo	μg
Miliamper	mA
Miligramo	mg
Mililitro	mL
Mililitro	mL
Nanogramo	ng
Nanómetro	nm
Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple	MWCNT
Oxígeno elemental	O ₂
Ozono	O3

n Partes por millón	ppm
2 Peróxido de hidrógeno	H_2O_2
t Platino	Pt
Potencial de Evolución de Oxígeno	PEO
A Proceso Electroquímico de Oxidación Avanzada	PEOA
A Procesos de oxidación Avanzada	POA
A Radical Hidroxilo	·OH
A Radical Peroxidrilo	·OOH
4 Radical sulfato	$\cdot SO_4$
) Reacción de Evolución de Oxígeno	REO
4 Sulfato de Sodio	Na ₂ SO ₄
s Ultravioleta-Visible	UV-Vis
V Volts	V
World Water Assessment Programme	WWAP

Introducción

El desarrollo humano ha estado ligado a la cantidad y a la calidad de agua que se tiene disponible. Sin embargo, en los últimos años como consecuencia de las múltiples actividades humanas e industriales, la calidad de este recurso ha ido en detrimento.

La demanda de agua a nivel mundial ha ido incrementando 1% anualmente, debido al aumento de la población, así como las diversas actividades económicas que requieren del vital líquido, por mencionar algunas causas (WWAP, 2018), lo que genera grandes cantidades de aguas residuales que se incorporan a los cuerpos de agua.

En América latina, la contaminación de cuerpos de agua ha venido incrementando desde los años 90 y se espera que la calidad del agua siga disminuyendo en los años por venir (WWAP, 2018), lo cual representa un gran riesgo para el ambiente, y por ende para la salud humana. Esta situación ha generado gran preocupación en la sociedad, lo que ha motivado específicamente a la comunidad científica a continuar en la búsqueda y/o mejoramiento de procesos avanzados para el tratamiento de agua.

En este proyecto se estudió la cinética de degradación de un contaminante de origen farmacéutico, "Ibuprofeno", el cual pertenece a una clasificación de contaminantes conocida como emergentes, que generalmente no son removidos en las plantas de aguas residuales y por ende son más susceptibles a terminar en cuerpos de agua causando diversos daños al ambiente y a la salud humana. La degradación se llevó a cabo mediante la aplicación de un proceso electroquímico de oxidación.

Capítulo 1

1.1 Antecedentes

El tratamiento del agua es el proceso o los procedimientos que son necesarios para que ésta pueda alcanzar los niveles mínimos requeridos para ser utilizada para consumo humano, o para que se reutilice en distintas actividades humanas y en el mejor de los casos que sea posible su reintegración al ambiente.

Un tratamiento destinado para el consumo humano es aquel que garantiza que el agua esté libre de agentes que son considerados dañinos y que por ende suponen un riesgo a la salud humana. Por otro lado, también están presentes los tratamientos destinados para las aguas residuales, los cuales involucran procesos que garantizan la eliminación o la disminución de contaminantes presentes en los flujos de agua provenientes de diversas fuentes, de forma que, una vez tratada el agua, esta pueda ser reutilizada o devuelta al ciclo del agua con un mínimo impacto al ambiente (Del Borghi et al., 2020).

Convencionalmente, el agua es tratada mediante varias metodologías que involucran procesos que son de carácter físico, químico, biológico o una mezcla de estos. Dichos tratamientos se pueden clasificar en preliminares, primarios , secundarios, terciarios, de sanitización o desinfección y de lodos (Ibanez et al., 2007).

Los contaminantes de origen farmacéutico como el ibuprofeno no son removidos eficientemente por los tratamientos primarios o secundarios, por lo que la metodología adecuada a seguir es la aplicación de un tratamiento de tipo terciario, el cual se emplea con el fin de remover la materia que no pudo ser eliminada por los tratamientos anteriores. Los tratamientos terciarios pueden involucrar procesos físicos (como la filtración, la osmosis inversa y la adsorción con carbón activo) o químicos (como la oxidación, la precipitación, desinfección o el intercambio iónico) (Ibanez et al. 2007).

Uno de los tratamientos terciarios más utilizados, es la cloración (Cl₂), debido a su gran efectividad en la eliminación de agentes patógenos y bajo costo. Sin embargo, puede generar afectaciones en los cuerpos de agua, ya que este gas puede reaccionar con compuestos orgánicos presentes en el agua para formando compuestos organoclorados,

los cuales pueden tener propiedades tóxicas (principalmente cloro aminas) (Ibanez et al. , 2007).

Otro tratamiento terciario es la aplicación de luz UV, la cual es altamente efectiva para la desinfección y degradación de compuestos presentes en el afluente de agua, sin embargo, se tiene que aplicar bajo condiciones específicas para una desinfección o degradación efectiva. La efectividad esencialmente depende de la intensidad de la irradiación, el tiempo de contacto y de la turbidez del afluente (Drinan & Spellman., 2012). Algunos compuestos químicos como los fármacos pueden ser degradados mediante la irradiación con luz UV(Chianese et al., 2016).

El empleo de la luz UV como tratamiento terciario, tiene sus limitaciones, ya que dichos sistemas deben operar bajo condiciones específicas para poder tener una óptima degradación.

Otro método terciario de desinfección y degradación es la aplicación de ozono (O_3) en el agua contaminada. El tratamiento con ozono (O_3) es altamente efectivo, se basa en aprovechar la alta reactividad del gas para la eliminación de microorganismos y de materia orgánica, sin embargo, el inconveniente es que es una molécula inestable, por lo que para su uso se debe generar al momento de realizar el tratamiento, además de representar altos costos para su producción (Ibanez et al., 2007).

La degradación de IBP empleando O_3 ya ha sido evaluada, obteniendo un porcentaje de degradación de prácticamente el 100 % después de 15 minutos de tratamiento, utilizando una solución acuosa con ibuprofeno a una concentración de 20 mg/L, con un pH de 6.2, un flujo de O_3 de 150 cm³/min y una concentración de 50 g/m³ (Almeida et al., 2022).

Por su parte (Ponnusamy et al., 2021) determinaron el porcentaje de degradación de una solución de ibuprofeno a una concentración de 5 mg/L, y pH 6.5, utilizando O₃ con una concentración del gas de 2 mg/L y obtuvieron una degradación del 65 % después de 60 minutos de tratamiento.

Otro proceso avanzado utilizado es el de las reacciones Fenton/Foto-Fenton, que se basan en incrementar o mejorar el potencial de oxidación del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para generar radicales hidroxilo (°OH). En el caso de las reacciones Fenton se emplea Fe²⁺ como catalizador en condiciones ácidas y en el caso de la reacción Foto-Fenton además de emplear Fe²⁺ como catalizador, adicionalmente se incide luz ultravioleta a la reacción para incrementar aún más el proceso de degradación (Ameta et al., 2018.).

La degradación de IBP también se ha llevado a cabo mediante reacciones Fenton; (Epold et al., 2012) estudiaron la degradación de una solución de concentración 100 mg/L de ibuprofeno mediante una reacción Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) utilizando concentraciones de H_2O_2 de 0.8-10 mM, mantendiendo una relación molar 10:1, obteniéndose el mayor porcentaje de degradación empleando 10 mM de H_2O_2 , siendo del 90% en un lapso de 270 minutos. En el mismo trabajo también se realizó la degradación via Fotofenton, añadiendo luz UV al proceso, de igual forma lograron obtener una degradación del 90%, pero utilizando menores concentraciones de H_2O_2 (0.8 y 1 mM), lo que demuestra los beneficios de añadir la luz UV a la reacción.

Otra alternativa para el tratamiento terciario de aguas residuales es mediante el aprovechamiento de la sonoquímica, la cual se basa en la aplicación de ondas de alta frecuencia que generan "pequeños" ambientes con condiciones de presión y de temperatura drásticos, los cuales pueden degradar los contaminantes presentes en el agua. (Méndez et al., 2008) evaluaron la degradación de ibuprofeno en solucion acuosa a una concentración de 21 mg/L, utilizando una sonda de ultrasonido que se introducía directamente en la solución; la sonda generaba una frecuencia de 300 kHz y tenía una potencia de 80 W; el % de degradación después de 30 minutos del tratamiento fue del 98%. A pesar del alto porcentaje de degradación, no hubo una mineralización completa, pero reportaron la formación de productos orgánicos de baja volatibilidad y de caráter hidrofílico (probablemente ácidos alifáticos), los cuales son más suceptibles a una oxidación biológica.

Otra manera de tratar contaminantes de origen farmaceútico como el IBP es mediante procesos electroquímicos, los cuales tienen la gran ventaja de poder llevarse a cabo sin la necesidad de adicionar químicos, aunque también se pueden utilizar, pero en menor proporción. (Qiu et al., 2022) evaluaron la degradación de una solución con una concentración de 30 mg/L de ibuprofeno a pH 3, con un electrodo de titanio, aplicando una densidad de corriente de 15 mA/cm², obteniendo un porcentaje de degradación del alrededor del 50% después de 60 min. Por su parte (Regalado et al., 2020) evaluaron la degradación de una solución de ibuprofeno de concentración 40 mg/L y pH 12.29, empleando electrodos de diamante dopado con boro (DDB), una intensidad de corriente de 3.26 A y 7 horas de tratamiento, obteniendo un 91,6 % de remoción del fármaco.

Los tratamientos de aguas residuales convencionales resultan ser poco eficientes cuando se trata de remover compuestos como lo son los contaminantes orgánicos persistentes, herbicidas y pesticidas (Ameta, S. & Ameta, R., 2018), sin embargo, los procesos electroquímicos son una buena alternativa como tratamiento terciario a utilizar cuando se tiene presente este tipo de compuestos en el afluente, ya que no solamente se emplea un agente limpio como lo es el electrón, sino que tambíen la generación de especies altamente reactivas como los radicales libres, permiten la degradación de contaminantes que normalmente son difíciles de oxidar (Ganiyu et al., 2021).

Los procesos electroquímicos también presentan otras ventajas, como el evitar procesos adicionales para garantizar la calidad del agua y evitar la formación de lodos residuales y la posterior disposición de estos (Barrera et al., 2017).

1.2 Marco teórico

1.2.1 Contaminación del agua:

La contaminación del agua es cualquier cambio o modificación que ocasiona un agente químico, físico o biológico que modifique o altere sus propiedades originales, lo que incide en el buen funcionamiento de un ecosistema. (Nathanson, 2022).

La contaminación de cuerpos de agua puede ser puntual o no puntual, es decir que la fuente sea identificable y que pueda ser localizada o que la fuente origen de la contaminación no sea trazable. Algunas fuentes de contaminación puntual provienen de lugares específicos como fábricas, industrias mineras e incluso plantas de tratamiento de aguas residuales. En cuanto a la contaminación no puntual, la fuente puede ser variada, fenómenos como la escorrentía entran dentro de la clasificación de no puntual, ya que pueden transportar contaminantes que estén en un determinado sitio, a otro que se encuentre totalmente distante, siendo difícil el hallar la fuente origen de la polución. (Cisneros, 2011)

Los contaminantes presentes en el agua también se pueden clasificar en orgánicos, inorgánicos, físicos y biológicos. Los contaminantes orgánicos son todos aquellos que como componente central poseen al carbono orgánico y el principal problema de estos es que al reaccionar con microorganismos u otros compuestos generan CO₂, causando la acidificación de cuerpos de agua. Por su parte, los contaminantes inorgánicos son compuestos que están formados por elementos diferentes al carbono (generalmente sales o metales pesados) y que son tóxicos para la vida acuática. Los contaminantes físicos son aquellos que producen cambios fácilmente notables en el agua, como cambios en el color, la temperatura o sólidos presentes en esta. Por último, están los contaminantes biológicos, los cuales incluyen a microorganismos que suponen un riesgo para la salud.

Otra clasificación importante dentro de la contaminación del agua es, la de los contaminantes emergentes, los cuales son compuestos químicos que se encuentran en el ambiente, pero que sus efectos son poca o nulamente monitoreados y cuya presencia puede causar un daño a los ecosistemas y a la salud humana (Dey et al., 2019). Dentro de

esta clasificación se encuentran los fármacos, productos de cuidado personal, pesticidas y hormonas (Rodríguez et al., 2017).

Centrándonos en los compuestos de origen farmacéutico como el ibuprofeno, estos terminan en los cuerpos de agua al ser desechados de manera intacta al medio ambiente, por excreción humana, o mediante la disposición directa por parte de industrias manufactureras, veterinarias y ganaderas (Waleng & Nomngongo., 2022).

1.2.2 Ibuprofeno

El ibuprofeno (IBP) es un fármaco perteneciente al grupo de los antiinflamatorios no esteroideos (AINES), este está constituido por un anillo aromático enlazado por un grupo isobutilo y un ácido propanoico en posición para. El IBP, comúnmente es empleado como analgésico, antipirético y antiinflamatorio (Figura 1). Los antiinflamatorios no esteroideos generalmente se pueden adquirir de manera global sin necesidad de una prescripción médica, lo que conlleva a que tenga un consumo humano elevado. (Roblero & Maya., 2023).



Figura 1. Estructura del ibuprofeno

El IBP, tiene como mecanismo de acción la inhibición de las ciclooxigenasas (COX), las cuales convierten al ácido araquidónico en endoperóxidos cíclicos, que a su vez se transforman en prostaglandinas y tromboxanos, las cuales se encargan de mediar el proceso de inflamación. Al inhibir las COX, se reduce la liberación de sustancias "inflamatorias" y de mediadores de la inflamación (Roblero & Maya, 2023).

Este compuesto puede terminar en sistemas acuáticos de varias maneras, pero la principal es como producto metabolizado, mediante la descarga de aguas residuales. En humanos el IBP es excretado principalmente como metabolito y un 15 % es excretado sin que la molécula haya sufrido algún cambio (Chopra & Kumar, 2020) Al ser un medicamento ampliamente usado, se ha encontrado en diferentes concentraciones en cuerpos de agua (Tabla 1).

Tabla 1. Concentraciones de IBP en diferentes cuerpos de agua. Adaptada de (Chopra & Kumar, 2020)

Concentración IBP	Locación	Referencia
1406 ng/L	Valle de Tula, Méx	Gibson et al., 2010
34 ng/L	Río Missisipi, EUA	Zhang et al., 2007
3.5 μg/L	Macherey& Nagel, Düren, Alemania	Huppert et al., 1998
1417 ng/L	Delta del río de las perlas, China	Peng et al., 2008

El IBP tiene una pKa de 4.91, por lo que en cuerpos de agua es comúnmente encontrado en su forma disociada, es decir que estará en su forma aniónica (pH > pKa). Su vida media en cuerpos de agua es de aproximadamente 20 días. (National Center for Biotechnology Information., 2023)

1.2.3. Riesgos de la presencia de ibuprofeno en cuerpos de agua

El IBP tiene efectos negativos sobre la vida acúatica, ya que cuando este tipo de organismos está expuesto a una interacción prolongada con el fármaco, pueden sufrir de citotoxicidad, genotoxicidad, alto estrés oxidativo, y también efectos en el crecimiento, reproducción y comportamiento (Roblero & Maya, 2023). El efecto de los fármacos al estar presentes en cuerpos agua es contundente, por lo que es necesario buscar y aplicar metodologías para evitar que éstos terminen contaminándolos y afectando la vida acúatica.

1.2.4. Tratamiento de aguas residuales

Tratamientos preliminares

Estos tratamientos tienen como objetivo general eliminar partículas sólidas de gran tamaño, arenas e incluso en algunos casos aceites y grasas que provengan en el efluente residual (CONAGUA, 2015). Los tratamientos preliminares son el primer paso para la depuración del afluente residual, ya que, si no se realizan estos, los costos operacionales de los procesos siguientes serían mayores o incluso se podrían llegar a dañar los equipos al atorarse algún objeto.

En los tratamientos preliminares (Figura 2) principalmente se encuentran metodologías físicas y mecánicas como filtros y rejas para la retención del material particulado, variando el tamaño de estas en función del tamaño de partícula a separar. También se emplean sistemas de separación por gravedad, los cuales ayudan a separar sólidos pesados y partículas flotantes como el aceite (CONAGUA, 2015).



Figura 2. Esquema general de un sistema para el tratamiento preliminar de aguas residuales (CONAGUA, 2015.)

Tratamientos Primarios

Una vez terminado el tratamiento preliminar, se continúa con un tratamiento primario. El agua filtrada inicialmente sigue su curso hacia clarificadores primarios (también llamados sedimentadores primarios), los cuales tienen como objetivo remover materia orgánica e inorgánica suspendida en el agua, mediante un proceso de sedimentación. (Ibanez et al., 2007)

El tratamiento primario consiste en reducir el flujo de las aguas residuales y depositarlas en tanques, de manera que la flotación y la sedimentación de materia pueda tener lugar. Componentes como grasas y aceites flotarán pudiendo ser removidas y los sólidos quedarán como "lodos asentados", que serán removidos mediante bombeo para un posterior tratamiento. El proceso de sedimentación provee un afluente más limpio para los posteriores tratamientos físicos, químicos o biológicos restantes en el tratamiento de aguas residuales (CONAGUA, 2015).

Una vez que termina el tratamiento primario, el porcentaje de material orgánico que es removido oscila entre el 30 y el 50 % del total presente en el agua. (Ibanez et al., 2007)

Adicionalmente es posible mejorar el proceso de sedimentación mediante la utilización de químicos, como lo son el sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃) o el cloruro de hierro (FeCl₃), los cuales tienen una función coagulante, sin embargo, la producción de lodo podría incrementarse (CONAGUA, 2015).

Tratamiento secundario

Los tratamientos secundarios (Figura 3) tienen como objetivo remover la materia orgánica biodegradable y coloidal, disminuyendo así el parámetro de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). La materia coloidal es toda aquella que posea partículas muy finas que hagan que la sedimentación de estas no sea posible. Aquí se encuentran microorganismos, patógenos y sustancias disueltas provenientes de jabones, detergentes y otros agentes de limpieza.

El tratamiento secundario esencialmente se considera un "tratamiento biológico, ya que se utilizan microorganismos descomponedores, los cuales tienen como fin consumir los contaminantes que son biodegradables (Ibanez et al., 2007). El proceso básicamente consiste en crear un ambiente que permita que los microorganismos puedan alimentarse de la materia orgánica coloidal y disuelta para generar dióxido de carbono y agua como

productos de la descomposición. Los métodos comúnmente empleados en los tratamientos secundarios son los lodos activados y los filtros por "goteo".

Si bien los tratamientos secundarios permiten una degradación eficiente de la materia biodegradable, existe la formación de materia orgánica sólida (lodos) formados durante el proceso, los cuales tienen que ser abordados de manera cuidadosa para su deposición final, siendo esta la incineración o su reusó (Englande et al., 2015).



Figura 3. Esquema general para el tratamiento secundario de aguas residuales (CONAGUA, 2015.)

Tratamientos terciarios

Los tratamientos terciarios (también conocidos como tratamientos avanzados) son metodologías adicionales para la remoción de materia que no pudo ser eliminada durante el tratamiento secundario. Esta materia principalmente está constituida por compuestos inorgánicos con iones como SO₄²⁺, NO³⁻ ,PO₄³⁻, Ca²⁺ y K⁺ y por compuestos orgánicos complejos de origen sintético. Estos tratamientos pueden involucrar procesos físicos (como la filtración, la osmosis inversa y la adsorción con carbón activo) o químicos (como la oxidación, la precipitación desinfección o el intercambio iónico) (Ibanez et al., 2007).

Los tratamientos de aguas residuales se componen de las fases anteriormente mencionadas (Figura 4) y una vez que ha terminado el proceso, el afluente tratado puede ser reutilizado para distintos propósitos.



Figura 4. Esquema general del tratamiento de aguas residuales, adaptado de (Caroline et al., 2017)

1.2.5. Tratamiento de contaminantes emergentes presentes en agua

Los tratamientos de agua anteriormente mencionados por lo general están diseñados para la remoción de materia biodegradable cómo lo son nutrientes y materia microbiológica, los cuales son fácilmente removidos por los procesos convencionales. Los contaminantes emergentes son sustancias que también se encuentran presentes en aguas residuales en concentraciones de ng/L – μ /L, no son completamente removidos por las metodologías de tratamiento convencionales y tienen el potencial de causar efectos negativos en flora, fauna y en humanos (Bracamontes et al., 2022).

Específicamente los contaminantes emergentes son tratados mediante diferentes metodologías que involucran procesos físicos o químicos, como lo son los tratamientos de adsorción, procesos de oxidación avanzada (POA), nanofiltración y mediante membranas de ósmosis inversa. Si bien estos procesos muchas veces permiten una mejor remoción o degradación de los contaminantes emergentes, también presentan inconvenientes en su aplicación, como lo son los costos de implementación, de

mantenimiento y la formación de compuestos contaminantes secundarios de la degradación (Grassi et al., 2012).

1.2.6. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los POA son procesos que entran dentro de la clasificación de tratamientos terciarios. Se caracterizan por la generación de radicales °OH (Figura 5), los cuales son fuertes oxidantes que permiten la degradación de compuestos que no son oxidados por métodos convencionales, como la cloración con Cl_2 o la aplicación de agentes oxidantes como el O_2 (Saharan et al., 2014). Los POA se llevan a cabo comúnmente con la aplicación de agentes oxidantes como el O_3 , H_2O_2 , y en presencia de algún catalizador como lo es el Fe^{2+} o TiO₂; también es posible el añadir una fuente de energía externa como lo es la luz UV para ayudar en el proceso de degradación (Bracamontes et al., 2022).

Los POA también son llevados a cabo mediante otro tipo de tecnologías como lo es la aplicación de ultrasonido, el cual se basa en la cavitación para la formación de radicales °OH y también los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA) los cuales se basan en la generación electroquímica de especies reactivas como el radical °OH (Chen et al., 2021).



Figura 5. Diferentes procesos de oxidación avanzada

1.2.7. Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOA)

Los PEOA son procedimientos basados en la generación electroquímica de varias especies reactivas, las cuales pueden degradar cualquier tipo de contaminante orgánico. (Ganiyu et al., 2021). El proceso de degradación se puede llevar a cabo de forma directa o indirecta:

En la degradación directa (Ec. (1)) el contaminante intercambia electrones con la superficie de un ánodo sin que otras especies intervengan en la degradación (Ganiyu et al., 2021). En esta vía el contaminante presente en la solución es adsorbido por el ánodo, el cual le transfiere electrones, y desorbe el producto de la oxidación (Feng et al., 2013).

$$C_{ads} - ze^- \rightarrow P_{ads}$$
 (1)

Mecanismo de degradación directa (adaptado de Ganiyu et al., 2021)

 $C_{ads} = Contaminante adsorbido por el ánodo<math>ze^- = electrones perdidos$

 $P_{ads} = Producto adsorbido$

En la degradación indirecta (Ec. (2)) el contaminante reacciona con especies reactivas generadas por el ánodo como los radicales hidroxilos ('OH) u oxígeno activo, aunque la generación de este tipo de especies está determinada por el material de construcción del electrodo (Ganiyu et al., 2021). En esta vía los oxidantes generados se forman gracias al ánodo, p.ej, los radicales hidroxilos se obtienen mediante una oxidación directa del agua o de los iones presentes en la solución (Feng et al., 2013).

$$S[] + H_2 0 \to S[^{\circ}OH] + H^+ + e^-$$
(2)

$$S[^{\circ}OH] + R \rightarrow S[] + RO + H^{+} + e^{-}$$
(3)

$$S[^{\circ}OH] + H_2O \rightarrow S[] + O_2 + 3H^+ + 3e^-$$
 (4)

Mecanismo de degradación electroquímica indirecta (Adaptado de Martínez et al., 2015)

S[] = Superficie de l ánodo en la cual los °OH se pueden adherir

R = Contaminante orgánico

1.2.8. Reactor electroquímico

Un reactor electroquímico (Figura 6). es un equipo en el cual se pueden llevar a cabo reacciones químicas que permiten la transformación de la materia mediante la aplicación de una corriente eléctrica (Muddemann et al. 2019). Este dispositivo está conformado por un ánodo, un cátodo, y una fuente de poder que regula el paso de la corriente eléctrica. Durante el proceso electroquímico, en el ánodo suceden reacciones de oxidación y en el cátodo de reducción.



Figura 6. Esquema general de un reactor electroquímico y sus vías de oxidación (Adaptado de Bampos et al., bampos 2021)

1.2.9. Factores cruciales involucrados en el proceso de degradación electroquímica

Composición del ánodo

El material del que está constituido el ánodo es un factor determinante en la degradación de contaminantes, ya que de este dependerá el tipo de especies reactivas que se podrán formar en el proceso. Los ánodos se pueden clasificar en activos y no activos.

Ánodos activos

Los ánodos activos (Tabla 2) son aquellos en los que la interacción del radical hidroxilo formado en la superficie del ánodo y la misma superficie es fuerte, ocasionando que la oxidación del contaminante está limitada a dicha superficie (Ganzenko et al., 2014). Los ánodos activos son fabricados a partir de materiales como el Pt, RuO₂, IrO₂, y el grafito, los cuales se caracterizan por su gran acción electrocatalítica y por su estabilidad química,

sin embargo estos presentan un Potencial de evolución de oxígeno (PEO) bajo, lo que puede derivar en una oxidación parcial de los contaminantes (Jiang et al., 2021).

Material	Características	Ventajas	Desventajas	Referencia
del ánodo				
Carbonosos	Ánodo activo	Bajo costo de	Sensibles a la	Wala &
	Bajo "PEO" (1.6	fabricación, buena	corrosión por electro-	Simka,
	-1.7 V)	conductividad, gran	oxidación	2021
		área superficial,	Bajo porcentaje de	
		estabilidad química.	degradación frente a	
			ánodos no activos	
Pt	Ánodo activo	Gran conductividad,	Alto costo de	Jiang et al.,
	Bajo "PEO" (1.6	alta estabilidad	fabricación, bajas	2021.,
	V)	química	eficiencias de	Wala &
			degradación por	Simka,
			formación de	2021
			intermediarios.	
RuO ₂ e	Ánodos activos	Alta estabilidad	Oxidación	Jiang et al.,
IrO ₂	Bajo "PEO" (química y física, bajo	parcial/selectiva de	2021.,
	≈ 1.7)	costo de fabricación,	contaminantes	Kaur et al.,
		buena capacidad		2018.
		electrocatalítica		

Tabla 2.	Tipos o	de ánodo	activos	para ui	n reactor	electroquímico.
				1		1

Ánodos no activos

Los ánodos no activos (Tabla 3) son aquellos en los que existe una débil interacción entre el radical hidroxilo formado en la superficie y la superficie misma, por lo que al estar libre el radical, este puede interaccionar de manera más eficiente con el contaminante presente en la solución (Ganzenko et al., 2014). Los ánodos no activos, son fabricados a partir de materiales como el, PbO₂, SnO₂ y de diamante dopado con boro (DDB), los

cuales presentan un potencial de evolución de oxígeno elevado (PEO), facilitando la formación de radicales °OH, los cuales degradan al contaminante (Kislyi et al., 2023).

Material del	Características	Ventajas	Desventajas	Referencia
ánodo				
Diamante	Ánodo no activo	Gran eficiencia de	Costos elevados	Jiang et al.,
dopado de boro		corriente, alta	de fabricación,	2021
(DDB)		resistencia a la	preparación del	
	Alto PEO (2.8 V)	corrosión, gran	composito	
		estabilidad	compleja.	
		química, alta		
		eficiencia de		
		degradación		
		(mineralización)		
PbO ₂	Ánodo no activo	Gran estabilidad	Toxicidad por	Feng et al.,
		química,	desprendimiento	2016., Kaur
		conductividad	de iones Pb ⁴⁺	et al., 2018
	Alto PEO (≈ 1.9 V)	elevada	tiempo de	
	•)		servicio corto	
Basados en	Ánodo no activo	Gran		Jiang et al.,
SnO_2	Alto PEO (≈ 1.9	conductividad,		2021., Kaur
	V)	actividad		et al., 2018.
		electrocatalítica,		
		gran poder de		
		oxidación cuando		
		está dopado (p.ej.		
		Sb)		

Tabla 3. Tipos de ánodos no activos para un reactor electroquímico.

En el presente trabajo se realizó la degradación electroquímica de ibuprofeno en muestras acuosas empleando un ánodo construido a partir de carbón reciclado obtenido de baterías, motores eléctricos y de empaques mecánicos. Si bien, los ánodos fabricados a partir de materiales carbonosos obtienen porcentajes de degradación menores a los de los ánodos no activos, el factor económico, sus propiedades eléctricas y la posibilidad de reciclar el carbón, hace que sea una buena alternativa para emplear en procesos de degradación.

Adicionalmente se ha demostrado que los ánodos de carácter carbonoso son capaces de degradar compuestos aromáticos en especies que son más amigables al medio ambiente, y que son propensas a la biodegradación (Jiang et al., 2021).

Densidad de corriente

La densidad de corriente (*J*) es un factor fundamental para la degradación de compuestos orgánicos. Conforme se aumenta la densidad de corriente, la generación de especies reactivas es mayor, por lo que la degradación del contaminante será mayor, sin embargo, esta relación no puede ser prolongada de manera indefinida, ya que hay un punto en el que se generan reacciones secundarias que disminuyen la eficiencia de corriente, ocasionando una degradación similar que con valores de densidad de corriente menores o incluso una menor degradación (Moreira et al., 2017).

Efecto del pH de la solución

El pH inicial es una condición relevante en los procesos de degradación electroquímica de compuestos orgánicos, ya que este puede cambiar la forma en la que se encuentra la molécula orgánica a tratar (P ej. Molecular o desprotonada) y también afecta la capacidad de oxidación de otras especies que se encuentren en el medio acuoso. El efecto del pH en la degradación puede variar según el tipo de electrodo y de la molécula a degradar (Jiang et al. 2021).

Efecto del pH en la solución con ibuprofeno

El pH de la solución con ibuprofeno es de relevancia, ya que dependiendo de este, el carácter hidrofóbico o hidrofílico aumentará o disminuirá. El pKA del ibuprofeno es de 4.9, por lo que en pH menores a este, su carácter hidrofóbico aumenta, por ende su solubilidad disminuye y es encontrado en su forma molecular. Cuando el pKa es mayor a 4.9, su carácter hidrofílico aumenta y su solubilidad también (Thokchom et al., 2015), de manera que la molécula se encontrará en su forma ionizada (Figura 7).



Ibuprofeno (forma ionizada) Figura 7. Forma molecular y forma ionizada del ibuprofeno

1.2.10. Cinéticas de degradación

Las cinéticas químicas estudian la velocidad y el mecanismo por el cual una especie química se transforma en otra (Smith, 1999). En los procesos de oxidación avanzada generalmente se ven involucradas oxidaciones complejas de los contaminantes a tratar, por lo que obtener un posible mecanismo de la degradación puede llegar a ser complicado. La generación de cinéticas químicas, pueden ayudarnos a entender mejor el cómo es que transcurre el proceso de degradación. (Huang et al., 2022). Las cinéticas químicas pueden ser de tres tipos; orden cero, primer orden y segundo orden:

Cinética de orden cero

En este tipo de cinética, la velocidad de degradación no se ve afectada por la concentración del contaminante que se está degradando, el proceso de degradación es proporcional al tiempo. (Levenspiel, 2004). En el método de degradación electroquímica, una reacción de degradación con cinética de orden 0 indica que el proceso de conversión ocurre en la superficie del ánodo (Cui et al., 2011).

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \quad (5)$$

Ecuación de velocidad de reacción de orden cero

$$[A]_t = [A]_0 - kt (6)$$

Ecuación integrada de velocidad de reacción de orden cero

 $[A]_t = Concentración del reactante según el tiempo$ $[A]_0 = Concentración inicial del reactante$ k = constante de velocidad de reacciónt = tiempo

Al ser la velocidad de reacción independiente de la concentración, se puede obtener una gráfica lineal de la concentración en función del tiempo, pudiéndose obtener así la pendiente k, la cual presenta un valor negativo, ya que la concentración disminuye conforme pasa el tiempo (Figura 8).



Figura 8. Cinética de orden cero

Cinética de primer orden

En las cinéticas de primer orden el proceso de conversión depende linealmente de la concentración de un solo reactivo (Petrucci et al., 2017).

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \quad (7)$$

Ecuación de velocidad de reacción de primer orden

$$ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (8)$$

Ecuación integrada de velocidad de reacción de primer orden

 $[A]_t = Concentración del reactante según el tiempo$ $[A]_0 = Concentración inicial del reactante$ k = constante de velocidad de reacciónt = tiempo

La cinética de primer orden se puede representar mediante su modelo lineal, al gráficar el Ln de la concentración en función del tiempo (Figura 9).



Figura 9. Cinética de primer orden

En el proceso electroquímico de oxidación avanzada, una cinética de degradación de primer orden indica que la degradación del analito de interés sucede lo suficientemente rápido como para que el mecanismo de degradación sea por transferencia de masa (Cui et al., 2011), p. ej.; mediante la reacción de radicales 'OH con el analito.

Cinéticas de segundo orden

En las cinéticas de segundo orden, la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de un reactante.

$$k[A]^2$$
 (9)

Ecuación de velocidad de reacción de segundo orden

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \qquad (10)$$

Ecuación integrada de velocidad de reacción de segundo orden

 $[A]_t = Concentración del reactante según el tiempo$ $[A]_0 = Concentración inicial del reactante$ k = constante de velocidad de reacciónt = tiempo

La cinética de segundo orden se puede representar mediante un gráfico lineal obtenido a partir de la ecuación integrada de la velocidad de reacción de segundo orden, de manera que se obtiene una representación de 1/concentración, en función del tiempo (Figura 10).



Figura 10. Cinética de segundo orden

En un proceso electroquímico de oxidación avanzada, una cinética de segundo orden índica que la degradación del analito ocurre mediante la interacción de subespecies electroactivas generadas por el ánodo (Bard et al., 2022) y la concentración de ambos afecta al proceso de degradación.

1.2.11. Método espectroscópico para el seguimiento de la degradación del Ibuprofeno

Espectroscopía UV/VIS

La espectroscopia UV/VIS es una técnica analítica que permite la identificación y la cuantificación de compuestos que tienen la capacidad de absorber radiación electromagnética en el rango Ultravioleta/Visible (190-800 nm). La espectroscopia UV/VIS se fundamenta en las transiciones electrónicas que sufre una molécula al absorber radiaciones electromagnéticas en esta región del espectro. Estas transiciones se dan cuando un electrón es promovido desde un orbital ocupado hacia uno desocupado; generalmente las transiciones suceden desde el orbital HOMO (orbital ocupado de mayor energía) al LUMO (orbital desocupado de menor energía). (Pavia et al. 2009)

Espectro UV-VIS

Cuando las moléculas absorben este tipo de radiación, éstas no solamente sufren una excitación electrónica, sino que de manera simultánea también sufren excitaciones rotacionales y vibracionales, de manera que éstas últimas quedan superpuestas con las transiciones electrónicas. Estas transiciones son bastas y debido a que se encuentran muy cercanas entre sí, el espectrofotómetro no puede resolver cada una de ellas, por lo que el equipo traza un tipo de "envoltura" sobre dichas transiciones, lo cual podemos observar como bandas en el espectro (Pavia et al. 2009).

Las mediciones UV-Vis se realizan en un espectrofotómetro (Figura 11), en el cual se colocar una muestra en una celda de lectura y se hace incidir una radiación en un determinado rango del espectro Ultravioleta-Visible, posteriormente se realiza el procesado de los datos, que finalmente brindan el espectro.



Figura 11. Diagrama general de un espectrofotómetro UV-Vis

1.2.12. Área bajo la curva

El área bajo la curva de una función f (Figura 12) se puede encontrar mediante técnicas de integración. Para encontrar el valor del área bajo la curva se puede multiplicar el valor de f evaluado en un punto por el ancho de una región, δx y luego sumar los productos $f(x)\delta x$ de todas las regiones. (De Paula, 2000)

Área entre un punto a y b: $\sum f(x)$ δx.

Cuando δx se vuelve infinitamente pequeña se designa como dx y la suma tiende a un número infinito de bandas se representa de la siguiente manera (De Paula, 2000):

Área entre un punto a y b: $\int_a^b f(x) dx$



Figura 12. Área bajo la curva de la integral definida entre los puntos a y b. (De Paula, 2000.)

En la espectroscopía UV/Vis, el área bajo la curva es proporcional a la concentración de la especie absorbente (Ohannesian & Streeter, 2001), lo que permite hacer un seguimiento del comportamiento de la degradación de contaminantes como el ibuprofeno.

La obtención del valor númerico del área bajo la curva se puede obtener mediante el uso de software científico especializado para el tratamiento de datos. En el presente trabajo se realizo la integración del área bajo la curva mediante el uso del software "OriginLab".

Capítulo 2

2.1 Planteamiento del problema

Derivado de las distintas actividades antropogénicas, la contaminación de cuerpos de agua es un problema recurrente, y en el caso de los contaminantes emergentes como el ibuprofeno, estos no son degradados de manera eficiente por los procesos de tratamiento de agua convencionales. La presencia de contaminantes en agua como el ibuprofeno puede ocasionar diversas afecciones a la vida acuática y a humanos, lo cual hace necesario implementar metodologías eficientes que permitan degradar este tipo de compuestos.

2.2 Justificación

Otros procesos de oxidación avanzada resultan eficaces para la degradación de contaminantes como el ibuprofeno sin embargo, el llevarlos a cabo resulta en altos costos de aplicación del proceso o en el requerimiento de reactivos químicos necesarios adicionales, durante la degradación, los cuales pudieran ocasionar otra problemática ambiental.

La oxidación electroquímica como tratamiento terciario es una buena alternativa para la degradación del ibuprofeno, ya que este tipo de procesos permite una mejor degradación de compuestos que son resistentes a la oxidación, empleando un reactivo limpio como lo es el electrón y también se hace partícipe la formación de especies reactivas, las cuales interactúan durante el proceso de degradación.

En el presente trabajo se aplica un proceso de oxidación electroquímico para la degradación de ibuprofeno, haciendo uso de un ánodo construido a partir de carbón reciclado de baterías, motores eléctricos y empaques mecánicos, siendo así una alternativa menos costosa para la degradación de este tipo de contaminantes.

2.3 Hipótesis

La implementación de un método electroquímico de oxidación avanzada como tratamiento terciario permitirá degradar eficientemente el ibuprofeno en medio acuoso.

2.4 Objetivos

General

Analizar la cinética de degradación del ibuprofeno mediante un método electroquímico de oxidación avanzada.

Objetivos específicos

- Estudiar el efecto del pH en la degradación del ibuprofeno.
- Determinar el modelo cinético que mejor explique el proceso de degradación.
- Establecer posible vía de degradación del ibuprofeno.

Capítulo 3

3.1.1. Materiales y reactivos

El ibuprofeno empleado en el proceso de degradación fue obtenido a partir de una tableta comercial de 800 mg, la cual se pulverizó, disolvió en 1 L de agua de la llave y finalmente se filtró en un embudo büchner, obteniéndose así una solución stock de 800 mg/L. A partir de la solución stock de IBP, se prepararon soluciones de 1L con concentración de 50 mg/L, a distintos valores de pH (3, 7 y 10).

3.1.2. Preparación de soluciones con concetración 50 mg/L de IBP:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$
 (11)
 $V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$ (12)

[50 mg/L]:

$$\frac{(50 mg/L)(1000 mL)}{800 mg/L} = 62.5 mL$$

La preparación de soluciones de 1 L con concentración de 50 mg/L, se realizó tomando 62.5 mL de la solución stock de 800 mg/L de IBP, volumen, que fue aforado en un matraz volumétrico de 1L.

Para obtener la solución acuosa con IBP a pH 3, la solución original se acidificó empleando ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). La solución original tenía un pH 6.5 y para la solución con pH 10, la solución original se alcalinizó empleando hidróxido de sodio (NaOH) en hojuelas.

3.1.3. Reactor electroquímico utilizado para la degradación de ibuprofeno

El reactor electroquímico utilizado se compone de un recipiente de acrílico de 750 mL de capacidad, un ánodo fabricado a partir de residuos de carbón obtenidos de baterías, motores eléctricos y de empaques mecánicos, un cátodo de acero inoxidable, una fuente

de alimentación de 30 V y una bomba sumergible que mantiene la circulación de la solución dentro del reactor.

El ánodo se constituye de carbón que previamente fue tratado para poder trabajar en procesos electroquímicos y el cátodo está compuesto por una malla de acero inoxidable, la fuente de alimentación permite la conexión de multímetros para la medición del voltaje y corriente generados en el reactor (Figura 13).



Figura 13. Reactor electroquímico utilizado para la degradación de ibuprofeno

3.2 Metodología

3.2.1. Condiciones de la degradación electroquímica del ibuprofeno

Las degradaciones de las soluciones de 50 mg/L de IBP, se llevaron a cabo en un reactor electroquímico con capacidad de 750 mL. El reactor se operó con un voltaje de 20 V y una densidad de corriente de 10 mA durante 140 minutos. Estas condiciones se utilizaron para el tratamiento de todas las soluciones de concentración 50 mg/L de IBP a los diferentes pH (3, 6.5 y 10).

3.2.2. Preparación de blancos y muestreo durante el proceso de degradación electroquímica del IBPs

Se prepararon blancos para cada solución a degradar. Para la cinética de degradación a pH 3 se preparó un blanco con agua de la llave y se acidificó con H_2SO_4 concentrado, para la cinética de degradación a pH neutro solamente consistió de agua de la llave, la cual tuvó un valor de 6.5 y para la cinética de degradación a pH 10, se alcalinizó el agua de la llave con NaOH.

Una vez obtenidos los blancos, se guardaron en refrigeración para su posterior uso.

Antes de iniciar la operación del reactor electroquímico se tomaron alicuotas de 4 mL para cada solución y una vez iniciado este, se estuvieron tomando muestras del mismo volumen cada 20 minutos durante los 140 minutos del tratamiento. Una vez terminado el proceso de degradación, cada alicuota se guardó en refrigeración para su posterior uso.

24 horas despúes de haber refrigerado las muestras, estas se aclimataron a temperatura ambiente, y fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Vis.

3.2.3. Análisis UV-Vis y procesamiento de datos

Las lecturas en UV-Vis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro GENESYS 10S UV-Vis. Cada medición se realizó en un rango de longitud de onda de 200-800 nm, se leyeron los blancos preparados para cada pH y posteriormente se hicieron las lecturas para cada alicuota tomada. Terminadas las lecturas, el procesamiento de los datos se realizó mediante el software OriginLab. Una vez obtenidos los espectros, se acotó la región de longitud onda a 190-400 nm, y se integraron las áreas bajo la curva de cada lectura dentro del intervalo 190-240 nm, dentro del cual se encuentra el pico de absorbancia máxima del ibuprofeno (223 nm).

Los valores de área bajo la curva de cada espectro obtenido fueron ajustados por el factor de concentración según el volumen gastado al tomar las alícuotas, mediante la siguiente ecuación:

Área bajo la curva ajustada =
$$V_t \left(\frac{A_t}{V_0}\right)$$
 (13)

En donde V*t* es el volumen retirado conforme transcurre el tiempo de degradación, At es el área obtenida según el tiempo de tratamiento y V_0 el volumen inicial.

Posteriormente los valores de área bajo la curva ajustada se emplearon para la realización de las cinéticas de degradación y para la obtención del porcentaje de degradación.

3.2.4. Cinéticas de degradación y porcentaje de degradación

Los resultados obtenidos se evaluaron utilizando modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo orden para todas las degradaciones. Los modelos fueron aplicados con los datos de área bajo la curva ajustada obtenidos en función del tiempo de degradación transcurrido.

Las cinéticas de degradación se realizaron mediante los gráficos lineales de los modelos de velocidad de reacción. Para las cinéticas de orden cero, se graficó el área bajo la curva ajustada vs el tiempo de tratamiento, para las cinéticas de primer orden se graficó el ln del área bajo la curva ajustada vs el tiempo de tratamiento y para las cinéticas de segundo orden se graficó 1/área bajo la curva ajustada vs el tiempo de tratamiento. El mejor modelo de cinética de degradación se seleccionó con base al coeficiente de determinación (R^2) obtenido.

El porcentaje de degradación se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

% Degradación =
$$\left(\frac{A_0 - A_t}{A_0}\right) \times 100$$
 (14)

En donde A_0 es el área bajo la curva inicial, At es el área bajo la curva ajustada conforme al tiempo de tratamiento.

Capítulo 4 Resultados y Discusión

4.1 Espectros UV/Vis de la degradación de Ibuprofeno

El seguimiento del proceso de degradación se monitoreó mediante espectroscopía UV/Vis. En la figura 14 se puede observar la respuesta al tiempo de tratamiento del IBP bajo condiciones básicas (pH 10), en la figura 15 se puede observar el comportamiento de la degradación al haber empleado condiciones neutras (pH 6.5), y en la figura 16 se puede notar el comportamiento de la degradación al emplear un ambiente ácido (pH 3).

El proceso de degradación del IBP, se realizó mediante el monitoreo individual del área bajo la curva de cada espectro UV/Vis obtenido, a la longitud de onda máxima caracetrística del IBP (223 nm).



Figura 14. Espectro UV/Vis de la degradación de ibuprofeno. pH 10, [IBP] 50 mg/L.



Figura 15. Espectro UV/Vis de la degradación de ibuprofeno. pH 6.5, [IBP] 50 mg/L.



Figura 16. Espectro UV/Vis de la degradación de ibuprofeno. pH 3, [IBP] 50 mg/L.

Se puede observar que en todos los espectros (pH 10, 6.5 y 3) hubo un aumento gradual de la absorbancia. Sin embargo, de manera visual se puede notar que en pH 10 (Figura 14) y en pH 6.5 (Figura 15), no se presentó un cambio tan notorio del área bajo la curva de cada espectro individual, caso contrario de la degradación en pH 3 (Figura 16), en la cual si se observó un cambio en las áreas de cada curva, lo que se confirmó al integrar cada espectro de manera individual.

El incremento de la absorbancia en el pico característico para el IBP se puede deber a la formación de especies intermediarias generadas durante el proceso de degradación electroquímica (Figueredo et al., 2015), las cuales absorben en la misma longitud de onda que el IBP.

4.2 Cinéticas de degradación y porcentajes de degradación

4.2.1. Cinética de degradación a pH 10

En la tabla 3, se pueden observar los valores numéricos de la integración del área bajo la curva de los espectros UV/Vis para la cinética de degradación en pH 10. También se muestran los valores de área bajo la curva ajustados obtenidos con la ecuación (13). Con los valores de área ajustada se obtuvieron las cinéticas de degradación.

En la cinética de degradación a pH 10, se obtuvo un coeficiente de determinación R² mayor (0.9358) para la degradación de orden cero (Figura 17). El modelo de orden cero indica que la degradación de IBP no depende de la concentración del fármaco y sugiere que la oxidación del IBP se lleva a cabo en la superficie del anodo, mediante transferencia de electrones del contaminante hacia la superficie de este, para que finalmente el producto de la oxidación sea desorbido hacia la solución acuosa. (Feng et al., 2013). La degradación del IBP, también podría ser mediante la acción del radical hidroxilo (°OH) generado en el ánodo y el contaminante adsorbido en el ánodo (Sirés et al., 2014).

Tabla 3. Resultados de las cinéticas de degradación IBP pH 10

Volumen			Área bajo la		ln Área bajo la	1/Área bajo la
(mL)	t (min)	Area bajo la curva	curva ajustada	% Degradación	curva ajusta	curva ajustada
750	0	4.2794	4.2794	0.0000	1.4538	0.2337
746	20	4.1194	4.0974	4.2513	1.4104	0.2441
742	40	4.1162	4.0723	4.8385	1.4042	0.2456
738	60	4.0900	4.0245	5.9555	1.3924	0.2485
734	80	4.0828	3.9957	6.6285	1.3852	0.2503
730	100	3.8335	3.7313	12.8070	1.3168	0.2680
726	120	3.8273	3.7048	13.4257	1.3096	0.2699
722	140	3.7877	3.6463	14.7944	1.2937	0.2743



Figura 17. Cinética de orden cero; pH 10, [IBP] 50 mg/L



Figura 18. Cinética de primer orden; pH 10, [IBP] 50 mg/L



Figura 19. Cinética de segundo orden; pH 10, [IBP] 50 mg/L

4.2.2. Porcentaje de degradación a pH 10

El porcentaje de degradación en pH 10 se obtuvo con la ecuación (14)

El porcentaje obtenido de degradación en pH 10 fue de 14.79 % (Figura 20) al transcurrir 140 minutos de tratamiento, inferior a lo reportado por (Wang et al., 2016), que reportaron

una degradación del 84.2 % de IBP en 60 minutos de tratamiento; sin embargo, ellos emplearon un ánodo de Co-PbO₂, una concentración de IBP de 80 mg/L, una densidad de corriente de 3 mA y una concentración de 0.05 M de Na₂SO₄. Asimismo, fue inferior a lo reportado por (Motoc et al., 2013) que obtuvieron una degradación 57% de IBP en aproximadamente 120 minutos de tratamiento, utilizando un ánodo constituido por un composito de Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), una concentración de IBP de 10 mg/L, un voltaje de 1.25 V y 0.1 M de Na₂SO₄.

La densidad de corriente es una condición importante en la degradación del contaminante, ya que de esta depende la generación de especies oxidantes. Conforme la densidad incrementa, el proceso de electro-generación de especies reactivas es mayor, de manera que el proceso de degradación también aumenta (El-Ghenymy et al., 2014; Ganiyu et al., 2021. & Moreira et al., 2017).

El tipo de ánodo utilizado también afecta al proceso. Por ejemplo, los electrodos de Co-PbO₂, son catalogados como no activos, los cuales se caracterizan por un potencial de evolución de oxígeno elevado, el cual hace que la degradación sea más eficiente. En el caso del ánodo de carbón de este trabajo y el de MWCNT los ánodos se catalogan como ánodos activos, los cuales tienen un potencial de evolución de oxígeno bajo, de manera que el porcentaje de degradación de contaminantes suele ser menor (Jiang et al., 2021).



Figura 20. Porcentaje de degradación IBP; pH 10, [IBP] 50 mg/L

4.2.3. Cinética de degradación IBP en condiciones neutras (pH 6.5)

En la tabla 4, se pueden observar los valores numéricos de la integración del área bajo la curva de los espectros UV/Vis para la cinética de degradación en pH 6.5. También se muestran los valores de área bajo la curva ajustada obtenidos con la ecuación (13). Con los valores de área bajo la curva ajustada se obtuvieron las cinéticas de degradación en pH 6.5.

Para la degradación en pH 6.5 el coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9861$), sugiere que el modelo que mejor se ajusta a la oxidación del ibuprofeno es el de segundo orden (Figura 23). Esto quiere decir que el proceso de oxidación del contaminante depende principalmente de la concentración de este y de las especies que pudiesen estar presentes en la solución. (Bhangare et al., 2022). Una parte del IBP posiblemente es oxidado por

especies electroactivas formadas en la solución (Bard et al., 2022), como el radical 'OH

u 'OOH (Peroxidrilo).

Volumen		Área bajo la	Área bajo la		In Área bajo la	1/Área bajo la
(mL)	t (min)	curva	curva ajustada	% Degradación	curva ajustada	curva ajustada
750	0	3.7829	3.7829	0.0000	1.3305	0.2643
746	20	3.6395	3.6200	4.3047	1.2865	0.2762
742	40	3.5454	3.5076	7.2774	1.2549	0.2851
738	60	3.3258	3.2726	13.4895	1.1856	0.3056
734	80	3.2341	3.1651	16.3302	1.1522	0.3159
730	100	3.1662	3.0818	18.5343	1.1255	0.3245
726	120	3.0706	2.9723	21.4267	1.0893	0.3364
722	140	3.0339	2.9206	22.7941	1.0718	0.3424

Tabla 4. Resultados de la cinética de degradación IBP pH 6.5



Figura 21. Cinética de orden cero IBP; pH 6.5, [IBP] 50 mg/L



Figura 22. Cinética de primer orden IBP; pH 6.5, [IBP] 50 mg/L



Figura 23. Cinética de segundo orden IB; pH 6.5, [IBP] 50 mg/L

4.2.4. Porcentaje de degradación IBP condiciones neutras (pH 6.5)

El porcentaje de degradación del IBP en pH 6.5 se obtuvo con la ecuación (14).

El porcentaje de degradación del IBP en pH 6.5 fue de 22.79 % (Figura 24) al transcurrir 140 minutos de tratamiento, siendo menor a lo reportado por (Darvishi & Mashayekhi, 2018), que obtuvieron una degradación por encima del 50 %, de una solución acuosa de IBP de concentración [5 mg/L], empleando un electrodo recubierto de carbono negro, 0.05 M de Na₂SO₄ una corriente de 30 mA en 60 minutos de tratamiento. Tambíen fue menor a lo reportado por (Cho et al., 2020) que obtuvieron una degradación de aproximadamente el 30 % de una solución acuosa de IBP de concentración [40mg/L], empleando un electrodo y una corriente de 20 mA en 120 minutos de tratamiento.

La degradación de contaminantes como el IBP se ve afectada por la densidad de corriente empleada, ya que conforme esta aumenta, la generación, de especies reactivas es mayor, incrementandose así la degradación del contaminante (Moreira et al., 2017).

El porcentaje de degradación de IBP, resulta ser bajo para ánodos activos como los fabricados a partir de materiales carbonosos, esto por el bajo potencial de evolución de oxígeno que presentan estos (Jiang et al., 2021), lo cual también fue observado por (Cho et al., 2020., Moreira et al., 2017., & Darvishi & Mashayekhim, 2018).



Figura 24. Porcentaje de degradación IBP; pH 6.5, [IBP] 50 mg/L

4.2.5. Cinética de degradación a pH 3

En la tabla 5, se pueden observar los valores numéricos de la integración del área bajo la curva de los espectros UV/Vis para la cinética de degradación en pH 3. También se muestran los valores de área ajustada obtenidos con la ecuación (13). Con los valores de área ajustada se obtuvieron las cinéticas de degradación en pH 3.

La cinética de degradación del IBP en pH 3 mostró que el modelo que mejor se ajusta en es el de orden 0 (Figura 25), lo cual indica que el proceso de degradación no depende de la concentración del fármaco. Además, el orden sugiere que la oxidación del IBP, se lleva directamente en la superficie del ánodo (Cui et al., 2011), de manera que la oxidación del contaminante se da mediante un proceso de adsorción en la superficie del ánodo, el cual ocasiona una reacción electroquímica mediante transferencia de electrones del contaminante hacia la superficie del ánodo y por último se desorbe el producto de la oxidación (Panizza & Cerisola., 2009., & Feng et al., 2013). También es posible la interacción de especies intermediarias formadas en el ánodo, como el radical °OH (Martínez & Ferro, 2006), el cual también es participe en la degradación de IBP.

Volumen		Área bajo la	Área bajo la		ln Área bajo la	1/Área bajo la
(mL)	t (min)	curva	curva ajustada	% Degradación	curva	curva ajustada
750	0	2.6789	2.6789	0.0000	0.9854	0.3733
746	20	2.1224	2.1110	21.1978	0.7472	0.4737
742	40	1.7188	1.7004	36.5248	0.5309	0.5881
738	60	1.3778	1.3558	49.3913	0.3044	0.7376
734	80	1.0135	0.9919	62.9751	-0.0082	1.0082
730	100	0.9243	0.8996	66.4178	-0.1058	1.1116
726	120	0.5486	0.5311	80.1757	-0.6329	1.8830
722	140	0.2796	0.2692	89.9522	-1.3124	3.7151
718	160	0.2159	0.2067	92.2839	-1.5765	4.8378

Tabla 5. Resultados de la cinética de degradación IBP pH 3



Figura 25. Cinética de orden cero IBP; pH 3, [IBP] 50 mg/L



Figura 26. Cinética de primer orden IBP; pH 3, [IBP] 50 mg/L.



Figura 27. Cinética de segundo orden IBP; pH 3, [IBP] 50 mg/L.

4.2.6. Porcentaje de degradación IBP a pH 3

El porcentaje de degradación del IBP en pH 3 se obtuvo con la ecuación (14).

El porcentaje obtenido de degradación obtenido en pH 3 fue de 91.94% (Figura 28) al transcurrir 140 minutos de tratamiento, siendo mayor a lo reportado por (Qiu et al., 2022) que obtuvieron un porcentaje de degradación del 50.91 % de una solución acuosa de IBP de concentración [30 mg/L], en 60 minutos de tratamiento empleando un anodo de RuO₂-IrO₂/Ti y una densidad de corriente de 15 mA durante el proceso. El porcentaje de degradación fue ligeramente menor a lo reportado por (Ambuludi et al., 2013) que obtuvieron una degradación del 100% de una solución acuosa de IBP de concentración 40 [mg/L], en 90 y 180 minutos de tratamiento, empleando ánodos de DDB y de Pt respectivamente, bajo condiciones de pH 3, 0.05 M NaSO₄ y aplicando una densidad de corriente de 500 mA.

En procesos de oxidación electroquímica, se ha reportado que en el ánodo se puede llevar a cabo la degradación del contaminante orgánico y también suceden reacciones de evolución de oxígeno. Cuando se tienen condiciones de pH ácidas, el potencial de evolución de oxígeno aumenta y las reacciones de evolución de oxígeno disminuyen (Wang et al., 2010), de manera que la degradación del contaminante (en este caso ibuprofeno) es mayor.

El porcentaje y el tiempo de degradación también se ve afectado en gran parte por la composición del ánodo. Los ánodos fabricados de materiales como el RuO₂-IrO₂/Ti, Pt y de grafito como el empleado en este trabajo son "activos", es decir que la interacción entre el radical hidroxilo producido en el ánodo y la superficie del ánodo es fuerte, por lo que la oxidación del contaminante se limita a dicha superficie (Ganzenko et al., 2014), esto se traduce también en un potencial de evolución de oxígeno (PEO) menor al de los ánodos no activos como el de DDB, lo cual se ve reflejado en un % de degradación menor (Jiang et al. 2021) del ibuprofeno o en mayores tiempos de degradación.

Los ánodos fabricados a partir de materiales carbonosos como el grafito presentan buena conductividad, y propiedades eléctricas en general y en conjunto con la aplicación de una densidad de corriente elevada puede llevar a una mayor generación de especies electroactivas que interactúen con el contaminante a degradar. En general el porcentaje de degradación es mayor conforme la densidad de corriente incrementa (Jiang et al., 2021).



Figura 28. Porcentaje de degradación IBP; pH 3, [IBP] 50 mg/L.

4.2.7. Posible vía de degradación del Ibuprofeno

El espectro UV, obtenido en el proceso de degradación en pH 3 (Figura 16), muestra un incremento de la absorbancia en 260 nm conforme el proceso de degradación avanza, lo cual indica alguna modificación en la estructura inicial del fármaco. (Cory et al., 2011) reportaron a la 4-isobutilacetofenona como un intermediario en la Foto-degradación de IBP formado a partir de la descarboxilación del ácido propanoico presente en la estructura del IBP. También obtuvieron el espectro UV/Vis de este intermediario mostrando un máximo de absorbancia en aproximadamente 260 nm.

(Skoumal et al., 2009) también reportaron la 4-isobutilacetofenona un intermediario en la degradación Electro-Fenton de IBP, mediante la "destrucción" del ácido propanoico de la molécula. Por su parte (Wang et al en 2016) también identificaron que una de las principales vías de degradación electroquímica del IBP, es mediante la descarboxilación del ácido propanoico presente en la estructura, además, también determinaron a la 4-isobutilacetofenona, como intermediario en el proceso de degradación.

En el presente trabajo, el proceso de degradación en pH 3 de ajusta mejor a un modelo de orden cero (Figura 27), lo cual sugiere que la degradación del IBP se da sobre la superficie del ánodo, mediante la transferencia directa de electrones hacia la molécula. En base a lo revisado en la literatura, la posible vía de degradación del IBP, ocurre mediante un proceso de descarboxilación del ácido propanoico en la estructura, ocasionado por la pérdida de electrones o por la acción del radical hidroxilo, dando como posible producto de degradación la 4-isobutilacetofenona, la cual se caracteriza por tener un máximo de absorbancia en 260 nm. El espectro UV/Vis de la degradación de IBP en pH 3 (Figura 16), muestra el aumento gradual de la absorbancia en 260 nm pudiendo ser esta molécula la causante del incremento de la absorbancia en esta región.



Figura 29. Posible vía de degradación de ibuprofeno vía descarboxilación del ácido propanoico

Capítulo 5 Conclusiones y perspectivas

5.1 Conclusiones

A partir de las cinéticas de degradación se logró determinar que al emplear un ánodo de material carbonoso, el porcentaje de degradación del ibuprofeno es mayor cuando se opera bajo condiciones ácidas, debido a un mayor potencial de evolución de oxigéno y la disminución de reacciones de evolución de oxígeno ocasionados por el cambio de pH, de manera que en pH 3 se obtuvo un porcentaje de degradación del fármaco del 91.4 %.

Además, a partir de las cinéticas de degradación se determinó que en este pH, el proceso se ajusta a un modelo de orden cero, lo cual sugiere que la degradación del ibuprofeno se lleva a cabo directamente en la superficie del ánodo mediante un proceso de transferenciaa de electrones y mediante la acción de especies reactivas generadas en el ánodo como el radical ^oOH. Adicionalmente se propuso la posible vía de degradación del ibuprofeno al ser degradado electroquímicamente en un ambiente ácido (pH 3).

Tambíen se demostró que es posible llevar a cabo procesos electroquímicos de oxidación con electrodos obtenidos a partir de materiales residuales como el grafito de las baterías, siendo estos más económicos de emplear a comparación de electrodos de alto costo, como los fabricados a partir de diamante dopado con boro (DDB) o de Pt o los fabricados bajo procesos más complejos como los obtenidos a partir de Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Los materiales como el grafito pueden hacerle frente a los electrodos mencionados, gracias a sus propiedades conductoras y de estabilidad química.

5.2 Perspectivas

Si bien los resultados de este trabajo permitieron la degradación del ibuprofeno y la obtención de su posible vía de degradación al emplear un proceso de oxidación electroquímica, es conveniente hacer un seguimiento de los productos de degradación mediante técnicas como la cromatografía de líquidos y la espectrometría de masas.

Lo procesos de oxidación avanzada permiten en muchos casos la degradación de contaminantes en moléculas más inocuas e incluso llegando hasta un completa mineralización (generación de CO_2 y H_2O), existe la posibilidad de generación de especies intermediarias tóxicas que resultan contraproducentes en un proceso de descontaminación por lo que es conveniente un seguimiento más adecuado.

Este trabajo también puede ser un parteaguas para visualizar este tipo de tecnologías para el tratamiento adecuado de contaminantes presentes en agua como el ibuprofeno, de manera que se siga investigando el proceso con otro tipo de moléculas y así en un futuro poder aplicarlo en gran escala en el tratamiento de aguas residuales.

Referencias

- Almeida, V. M., Orge, C. A., Pereira, M. F. R., & Soares, O. S. G. P. (2022). O3 based advanced oxidation for ibuprofen degradation. Chinese Journal of Chemical Engineering, 42, 277–284. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.04.032
- Ambuludi, S., Panizza, M., Oturan, N., Özcan, A., & Oturan, M. (2013). Kinetic behavior of anti-inflammatory drug ibuprofen in aqueous medium during its degradation by electrochemical advanced oxidation. Environmental Science and Pollution Research, 20(4), 2381–2389. https://doi.org/10.1007/s11356-012-1123-6
- Ameta, R., K. Chohadia, A., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. In Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment (pp. 49–87). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6
- Ameta, S., & Ameta, R. (2018). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology (1st ed.). Academic Press.
- Bampos, G., Petala, A., & Frontistis, Z. (2021). Recent Trends in Pharmaceuticals Removal from Water Using Electrochemical Oxidation Processes. Environments, 8(8), 85. https://doi.org/10.3390/environments8080085
- Bampos, G., Petala, A., & Frontistis, Z. (2021). Recent Trends in Pharmaceuticals Removal from Water Using Electrochemical Oxidation Processes. Environments, 8(8), 85. https://doi.org/10.3390/environments8080085
- Bard, A., Faulkner, L., & White, H. (2022). Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons.
- Barrera, C., Cañizares, P., Fernández, F., Natividad, R., & Rodrigo, M. (2017). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. Journal of the Mexican Chemical Society, 58(3). https://doi.org/10.29356/jmcs.v58i3.133
- Bhangare, D., Rajput, N., Jadav, T., Sahu, A. K., Tekade, R. K., & Sengupta, P. (2022). Systematic strategies for degradation kinetic study of pharmaceuticals: an issue of utmost importance concerning current stability analysis practices. Journal of Analytical Science and Technology, 13(1), 7. https://doi.org/10.1186/s40543-022-00317-6
- Bracamontes, A., Ordaz, L., Bailón, A., Ríos, J., Reyes, Y., & Reynoso, L. (2022). Emerging Pollutants in Wastewater, Advanced Oxidation Processes as an Alternative Treatment and Perspectives. Processes, 10(5), 1041. https://doi.org/10.3390/pr10051041

- Caroline, A., Buzie, C., Möller, Ju., & Otterpohl, R. (2017). The detection of Entamoeba histolytica and Toxoplasma gondii in wastewater. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A. 81. 1-5. 10.1080/15287394.2017.1392399.
- Chen, Y., Duan, X., Zhou, X., Wang, R., Wang, S., Ren, N., & Ho, S.-H. (2021). Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. Chemical Engineering Journal, 409, 128207. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128207
- Chianese, S., Iovino, P., Canzano, S., Prisciandaro, M., & Musmarra, D. (2016). Ibuprofen degradation in aqueous solution by using UV light. Desalination and Water Treatment, 57(48–49), 22878–22886. https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1153908
- Cho, S., Kim, C., & Hwang, I. (2020). Electrochemical degradation of ibuprofen using an activated-carbon-based continuous-flow three-dimensional electrode reactor (3DER). Chemosphere, 259, 127382. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127382
- Chopra, S., & Kumar, D. (2020). Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. Heliyon, 6(6), e04087. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04087
- Cisneros, B. (2011). Safe Sanitation in Low Economic Development Areas. In Treatise on Water Science (pp. 147–200). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00082-8
- CONAGUA (2015) Manual de Agua Potable, Alcantarillado y SaneamientoI Introducción al Tratamiento de Aguas Residuales Municipales, CONAGUA, México.
- Cory, W., DeSantis, A. & Ulmer, C. Photodegradation of naproxen and ibuprofen and the formation of ecotoxic photoproducts in natural water systems. IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter, Costa Mesa, CA (2011)
- Cui, Y. H., Feng, Y. J., & Li, X. Y. (2011). Kinetics and Efficiency Analysis of Electrochemical Oxidation of Phenol: Influence of Anode Materials and Operational Conditions. Chemical Engineering & Technology, 34(2), 265–272. https://doi.org/10.1002/ceat.201000192
- Darvishi Cheshmeh Soltani, R., & Mashayekhi, M. (2018). Decomposition of ibuprofen in water via an electrochemical process with nano-sized carbon black-coated carbon cloth as oxygen-permeable cathode integrated with ultrasound. Chemosphere, 194, 471–480. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.033
- De Paula, J. (2000). Atkins química física. Ed. Médica Panamericana.
- Del Borghi, A., Moreschi, L., & Gallo, M. (2020). Life cycle assessment in the food industry. In The Interaction of Food Industry and Environment (pp. 63–118). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816449-5.00003-5

- Dey, S., Bano, F., & Malik, A. (2019). Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory. In Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology (pp. 1–26). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00001-9
- Drinan, J. E., & Spellman, F. (2012). Water and Wastewater Treatment. CRC Press. https://doi.org/10.1201/b12354
- El-Ghenymy, A., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Sirés, I., Cabot, P. L., & Brillas, E. (2014). Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors. Electrochimica Acta, 130, 568–576. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.066
- Englande, A. J., Krenkel, P., & Shamas, J. (2015). Wastewater Treatment & amp;Water Reclamation☆. In Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09508-7
- Epold, I., Dulova, N., Veressinina, Y., & Trapido, M. (2012). Application of Ozonation, UV Photolysis, Fenton Treatment and other Related Processes for Degradation of Ibuprofen and Sulfamethoxazole in Different Aqueous Matrices. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 15(2). https://doi.org/10.1515/jaots-2012-0215
- Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. Chemical Engineering Journal, 228, 944–964. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061
- Feng, Y., Yang, L., Liu, J., & Logan, B. E. (2016). Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation. Environmental Science: Water Research & Technology, 2(5), 800–831. https://doi.org/10.1039/C5EW00289C
- Figueredo-Sobrinho, F. de A. A. de, Lucas, F. W. de S., Fill, T. P., Rodrigues-Filho, E., Mascaro, L. H., Casciano, P. N. da S., Lima-Neto, P. de, & Correia, A. N. (2015). Insights into electrodegradation mechanism of tebuconazole pesticide on Bi-doped PbO 2 electrodes. Electrochimica Acta, 154, 278–286. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.062
- Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. Current Opinion in Electrochemistry, 27, 100678. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678
- Ganzenko, O., Huguenot, D., van Hullebusch, E., Esposito, G., & Oturan, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment:

a review of the combined approaches. Environmental Science and Pollution Research, 21(14), 8493–8524. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2770-6

- Gibson, R., Durán-Álvarez, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A., & Jiménez Cisneros, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. Chemosphere, 81(11), 1437–1445. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.006
- Gómez-Oliván, L. M. (2020). Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Water: Emerging Contaminants and Ecological Impact: 96 (2020 ed.). Springer
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process (pp. 15–37). https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2
- Huang, K., & Zhang, H. (2022). A comprehensive kinetic model for phenol oxidation in seven advanced oxidation processes and considering the effects of halides and carbonate. Water Research X, 14, 100129. https://doi.org/10.1016/j.wroa.2021.100129
- Huppert, N., Würtele, M., & Hahn, H. H. (1998). Determination of the plasticizer Nbutylbenzenesulfonamide and the pharmaceutical Ibuprofen in wastewater using solid phase microextraction (SPME). Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 362(6), 529– 536. https://doi.org/10.1007/s002160051119
- Ibanez, J. G., Hernandez-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A. & Singh, M. M. (2007, 6 junio). Environmental Chemistry: Fundamentals (2007.a ed.). Springer.
- Jiang, Y., Zhao, H., Liang, J., Yue, L., Li, T., Luo, Y., Liu, Q., Lu, S., Asiri, A. M., Gong, Z., & Sun, X. (2021). Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review. Electrochemistry Communications, 123, 106912. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912
- Kaur, R., Kushwaha, J. P., & Singh, N. (2018). Electro-oxidation of Ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO2 anode: Evaluation and mechanistic approach. Chemosphere, 193, 685–694. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.065
- Kislyi, A., Moroz, I., Guliaeva, V., Prokhorov, Y., Klevtsova, A., & Mareev, S. (2023). Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants in Aqueous Solution Using a Ti4O7 Particle Anode. Membranes, 13(5), 521. https://doi.org/10.3390/membranes13050521
- Levenspiel, O. (2004). Ingeniería de las reacciones químicas.
- Marchlewicz, A., Guzik, U., & Wojcieszyńska, D. (2015). Over-the-Counter Monocyclic Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Environment-Sources, Risks, Biodegradation. Soil Pollution, 355. Water, Air, & 226(10),https://doi.org/10.1007/s11270-015-2622-0

- Martínez, C., Rodrigo, M., Sirés, I., & Scialdone, O. (2015). Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. Chemical Reviews, 115(24), 13362–13407. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00361
- Martínez, H., & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. Chem. Soc. Rev., 35(12), 1324– 1340. https://doi.org/10.1039/B517632H
- Méndez, F., Torres, R., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J., & Pulgarin, C. (2008). Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. Water Research, 42(16), 4243–4248. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.033
- 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. Applied Catalysis B: Environmental, 202, 217–261. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037
- Motoc, S., Remes, A., Pop, A., Manea, F., & Schoonman, J. (2013). Electrochemical detection and degradation of ibuprofen from water on multi-walled carbon nanotubes-epoxy composite electrode. Journal of Environmental Sciences, 25(4), 838–847. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60068-0
- Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M., & Kunz, U. (2019). Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment. ChemBioEng Reviews, 6(5), 142–156. https://doi.org/10.1002/cben.201900021
- Nathanson, J. (2022). Water pollution Definition, Causes, Effects, Solutions, Examples, Types, & Facts. Encyclopedia Britannica. https://www.britannica.com/science/waterpollution
- National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Annotation Record for , IBUPROFEN, Source: Hazardous Substances Data Bank (HSDB). Retrieved June 14, 2023, de sitio web: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov.
- Ohannesian, L. A., & Streeter, A. J. (2001). Handbook of Pharmaceutical Analysis. CRC Press.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. Chemical Reviews, 109(12), 6541–6569. https://doi.org/10.1021/cr9001319
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2009). Introduction to Spectroscopy. Thomson Brooks/Cole.
- Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q., & Wang, Z. (2008). Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban

riverine water of the Pearl River Delta, South China. Science of The Total Environment, 397(1–3), 158–166. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.059

- Petrucci, R., Herring, F., Madura, J., & Bissonnette, C. (2017). *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Pearson Education.
- Ponnusamy, G., Farzaneh, H., Tong, Y., Lawler, J., Liu, Z., & Saththasivam, J. (2021). Enhanced catalytic ozonation of ibuprofen using a 3D structured catalyst with MnO2 nanosheets on carbon microfibers. Scientific Reports, 11(1), 6342. https://doi.org/10.1038/s41598-021-85651-2
- Qiu, N., Shen, C., Liu, Y., Li, X., Jia, G., Qin, J., & Wang, X. (2022). Degradation of Ibuprofen by the Electro/Fe3+/Peroxydisulfate Process: Reactive Kinetics, Degradation Products and Mechanism. Catalysts, 12(3), 329. https://doi.org/10.3390/catal12030329
- Regalado, A., Ruiz, M., Hernández, J., Natividad, R., Romero, R., Cordero, M., Estrada, C., & Peralta, E. (2020). Electrochemical Mineralization of Ibuprofen on BDD Electrodes in an Electrochemical Flow Reactor: Numerical Optimization Approach. Processes, 8(12), 1666. https://doi.org/10.3390/pr8121666
- Roblero, J., & Maya, J. (2023). Ibuprofen: Toxicology and Biodegradation of an Emerging Contaminant. Molecules, 28(5), 2097. https://doi.org/10.3390/molecules28052097
- Rodríguez, O., Peralta, J., Goonetilleke, A., & Bandala, E. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. Chemical Engineering Journal, 323, 361–380. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106
- Saharan, V. K., Pinjari, D. V., Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2014). Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment. In Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse (pp. 141–191). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00003-9
- Sanchez, W., & Egea, E. (2018). Health and environmental risks associated with emerging pollutants and novel green processes. Environmental Science and Pollution Research, 25(7), 6085–6086. https://doi.org/10.1007/s11356-018-1372-0
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. Environmental Science and Pollution Research, 21(14), 8336–8367. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1
- Skoumal, M., Rodríguez, R. M., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Arias, C., & Brillas, E. (2009). Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and

boron-doped diamond anodes. Electrochimica Acta, 54(7), 2077–2085. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.014

- Smith, J. M. (1999). *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill Science, Engineering & Mathematics.
- Thokchom, B., Kim, K., Park, J., & Khim, J. (2015). Ultrasonically enhanced electrochemical oxidation of ibuprofen. Ultrasonics Sonochemistry, 22, 429–436. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.04.019
- Wala, M., & Simka, W. (2021). Effect of Anode Material on Electrochemical Oxidation of Low Molecular Weight Alcohols—A Review. Molecules, 26(8), 2144. https://doi.org/10.3390/molecules26082144
- Waleng, N., & Nomngongo, P. (2022). Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives. Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 4, 50–66. https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.11.002
- Wang, Y., Shen, C., Li, L., Li, H., & Zhang, M. (2016). Electrocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution by a cobalt-doped modified lead dioxide electrode: influencing factors and energy demand. RSC Advances, 6(36), 30598–30610. https://doi.org/10.1039/C5RA27382J
- Wang, Y., Shen, Z., & Chen, X. (2010). Effects of experimental parameters on 2,4dichlorphenol degradation over Er-chitosan-PbO2 electrode. Journal of Hazardous Materials, 178(1–3), 867–874. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.018
- WWAP (Programa Mundial de las Naciones Unidas de Evaluación de los Recursos Hídricos)/ONU-Agua. 2018. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018: Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua. París, UNESCO.
- Zhang, S., Zhang, Q., Darisaw, S., Ehie, O., & Wang, G. (2007). Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. Chemosphere, 66(6), 1057–1069. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.067



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS CONTROL ESCOLAR DE LICENCIATURA







VOTOS DE APROBATORIOS

Aniversario

SECRETARIA EJECUTIVA INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

PRESENTE

Por medio del presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó el **C. PINEDA VEGA LUIS FRANCISCO** con número de matrícula **10031947** cuyo título es:

Estudio Cinético de la Degradación de Ibuprofeno Mediante la Aplicación de un Método Electroquímico de Oxidación Avanzada en Muestras Acuosas

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUIMICA**

Cuernavaca, Mor a 19 de abril de 2024

Atentamente **Por una humanidad culta**

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

DR. JORGE ANTONIO GUERRERO ÁLVAREZ DRA. MARÍA LUISA GARCÍA BETANCOURT DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA DRA. MAYRA YANETH ANTÚNEZ MOJICA DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR

(PRESIDENTE) (SECRETARIO) (VOCAL) (SUPLENTE) (SUPLENTE)

MIE/VRRC/eae







Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

MAYRA YANETH ANTUNEZ MOJICA | Fecha:2024-04-19 16:02:06 | FIRMANTE

riyA56nEHeUc/fJ0QfsAxE3+A8dlYZPvyl30a9AD/+SALPBzoXYgmJlHhhFTfZ7hqcdY8+xC5G98csJDKFHq+ZWO4TtsrNzQaB4Ol54+8fGMlVL6MLdBVulJvNWBX9KKEwg9LzwW i5DX8Rao6hUX7ZW9zOOpXBVrh3DvDpvQHQKWO+WR61r/RqboJ12y1D5Fz7ak6dFWoE3ypan3wKs9gcFYQ1rTsY9wT0a7LywupjLyOUG1kMTjiwhgHQO60WXWX2vHo5E295 Ej3uejzz83TiKjihqxKWsou66QbHRPrqecY39SYUrWuvJuArpTLMre1kmYHwiv/h+ljNGXgKILPg==

JORGE ANTONIO GUERRERO ALVAREZ | Fecha:2024-04-19 16:33:55 | FIRMANTE

Jqq0HfS5DvbT6RGul1vSYLlvROuh6dGL1uq+jGP5RxWK0mGziBg122YaEe2D0jvn0nrQDT3VZb5EAQy7HaRF3DZRTCdFzKr4Og9ll9v/HGD+QKCESZarV4x/J0Al7lK8c6SDWO/ 94Tt+zaRyJfENf85yuq4oEK4DAdq9fsU1UPCtlxNfhPUoqcsz7H+tTWPrzvnrKib7t8M3Ryk3LgNHjx6yzU+PEaUIKjQxxeC0VKVXLUwb7fMtkBdzKUtlh+PmSfaRYOjsTQ/qYs4lR5Z U/p6avH79Bbg1fMU2WChG0ns2QvN6cK6EPXLB/X+jTAUaS/L3LomoLpsFs/2vu3TfgQ==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha: 2024-04-22 07:35:45 | FIRMANTE

H1rHFIsxJsEKzXK8gup0EXBFlfprgOOK9FKlGKi7VUH5evHlib46yEiex6Un4hCJo9peF6Jw3lj8VW1DcR4XNjVd0t+F7iu81iJb89R1rlGeO+ZqlY8QjpOqQXULXo2Zje1DqjowKtAHlq ykx+e4HkW4mY3KiFXQzxNKXr7MEhkixi+AYZqVkEjf4gr/LTL6QHH/aOpdQMWQ0mkn+WVzeZWUXMLAF9hFEsHq0VVZiO1dhA5y/EkO5gL1bxHcvrftNf2wrYa6g1kpT9qypzPjO da6ls21obbod0LJ/e9oi3ApvOrMNVnOOubUNDfCW6ncWUWc2Zm8gC3GGAtUXaC+IQ==

MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha: 2024-04-22 08:23:14 | FIRMANTE

fre7yQwlnlx4Vr0u8BDdR6cR32Slzsk9/TA98iZ1iGib+YJWivqVuCY1B1I4cuFt0xeU5dR8fAsRzf78Ru4TjUQ6LC9KSQ/YroeqJUJyVRSPQ08pmvZk7Qz02EH12ZKvuu38Tq8FuRZ hqGsUgGzmag7057ZMpcvxkFvT+KTQdG7n6+OSS6fPs6HVz0cqkOsfcpbC5vSmgKoGAYavKY8GKN22Nq5SFLDXwRDZf5TFFr+Y6K7YDv7RqReQo34u/oDIFu8mJwh7xHPeP GHYKvPF/3Jc6DT5+QLMHkrggNI4b1W/mZ3p+ohfCZGm+JEiytNAmH0EmOslxOJhyh2IT7RvGQ==

MARIA LUISA GARCIA BETANCOURT | Fecha:2024-04-22 11:07:27 | FIRMANTE

ArBc+jzrbe2jOZNsYHnOh/OAuyXWaWBL5RUIFUe9ywoTwo6Hk0xNLgAEU4WEa95WfCIUMWOCDJGis1xpBERvFpNePoGXIAT8I/gESXAo1hTvB/RL7A4vrPmg0uVpQN13D+2 XVWowqrVEYf1xshLkFX/UOuUeRfQaACAvC7hWheevgJc2xHPos9ev5We4E9z3bIHsPSTXKPI4dlXhUqFaUwi7MO1fYGvGU0T6GrWfPtFYm9To7qr01jhfjfOPJnWb71jtk+YX1EY NGxenMIT1qMbkxSVzGVJIL1j5VSUct13xSYIQ/fOVCmgmisfCvRLpPjJHIXje0Yol52TiWvif5g==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o

escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



8mNEyrp0z

https://efirma.uaem.mx/noRepudio/8fKbdAGHD5cxrlCMcbAqOe2QPZrBhgl5



