

MODELADO DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA Y REACCIÓN QUÍMICA DE DEGRADACIÓN DE AMOXICILINA EN FASE ACUOSA EMPLEANDO OZONO

García, Roque

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-UNL
Director/a: Ballari, María de los Milagros
Codirector/a: Lovato, María Eugenia*

Área: Ingeniería

Palabras claves: Ozono, Amoxicilina, Modelado

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de efluentes con contaminantes resistentes representa un gran desafío para la ingeniería. Las normas y la conciencia creada para el cuidado del medio ambiente y la salud pública producen que se otorgue especial importancia a este proceso en el planteamiento de cualquier industria. Los efluentes con compuestos antibióticos, además de interferir con los procesos biológicos convencionales de tratamiento, pueden representar un problema grave para el medio ambiente y, principalmente, para la salud de las personas. Estas pueden desarrollar resistencia a antibióticos debido a la presencia de estos compuestos en aguas y/o alimentos. Eliminar estos contaminantes antes de desechar los efluentes es fundamental. Para lograrlo, se plantea el uso de ozono, el cual es un gas altamente oxidante y capaz de degradar moléculas complejas con facilidad (*Beltrán, 2003*) y, en el caso de los antibióticos, eliminar su poder microbicida.

Para lograr la optimización de estos procesos de degradación de contaminantes en efluentes líquidos, empleando tecnologías basadas en el uso de ozono gaseoso, se debe tener un buen conocimiento sobre la velocidad de transferencia de materia gas-líquido acoplada a la reacción química en el dispositivo a utilizar, de modo de poder modelar el proceso y simular diferentes condiciones de operación.

OBJETIVOS

- Realizar el modelado del dispositivo utilizado para llevar a cabo el estudio de la degradación de un fármaco antibiótico empleando ozono.
- Obtener constantes cinéticas y de transferencia de materia que describan el fenómeno.

Título del proyecto: APLICACIÓN DE OZONO Y RADIACIÓN UV PARA LA REMOCIÓN DE FÁRMACOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES CON ÉNFASIS EN EL MODELADO Y LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO.

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2020

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Lovato, María Eugenia

METODOLOGÍA

Dispositivo de Trabajo

Inicialmente se acondicionó el dispositivo de la Figura 1 para realizar las experiencias de



degradación del contaminante. Este consiste en un sistema batch de recirculación del líquido, compuesto por un reactor y una columna de absorción gas – líquido rellena de anillos Raschig de vidrio. El gas se incorpora en forma continua y el sistema tiene un volumen total de líquido de 1800 cm³.

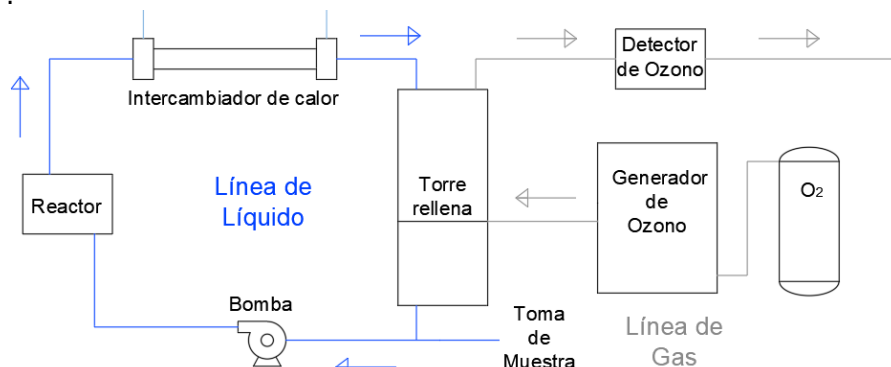


Figura 1: Dispositivo utilizado para estudios de absorción de Ozono y degradación de Amoxicilina.

Experiencias de Absorción de Ozono

Para el cálculo de las constantes cinéticas de descomposición de ozono en agua y de transferencia de materia gas - líquido se plantea una experiencia en la cual se recircula agua destilada por todos los componentes del dispositivo y se pone en contacto con el gas con una concentración de ozono determinada. Se toman muestra de la fase líquida conteniendo ozono disuelto a tiempos determinados hasta alcanzar el equilibrio entre las fases. Para la medición de ozono disuelto se utiliza el método colorimétrico de índigo (*Baird et al., 2017*).

Se considera que la constante de transferencia de materia de ozono (kla) no varía con el pH y que la resistencia a la transferencia de la película gaseosa es despreciable (*Beltrán, 2003*). Las experiencias se llevan a cabo a pH 3 para reducir la descomposición del ozono en agua y poder estudiar mejor su comportamiento (*Anjali et al., 2022*).

Para una simplificación de las ecuaciones de balance, se considera a todo el sistema como un reactor batch isotérmico. Según *Beltrán (2003)*, el ozono tiene una reacción de descomposición en agua que puede describirse de acuerdo a una cinética global de primer orden, con k_D representando la constante de descomposición. Basándose en esto y resolviendo el balance de materia de ozono (Ecuación 1) se obtiene la Ecuación 2.

$$\frac{d}{dt}(Ca_L(t)) = kla \left(\frac{R^*T}{H} Ca_G - Ca_L(t) \right) - k_D Ca_L(t) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$Ca_L(t) = \frac{kla \cdot R^*T \cdot Ca_G}{H(kla + k_D)} (1 - e^{-(k_D + kla)t}) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde H es la constante de Henry, R es la constante de los gases ideales, y Ca_G y Ca_L la concentración de Ozono en sus respectivas fases (Gas o Líquido). Se realiza una regresión no lineal de los datos para la obtención de ambas constantes kla y k_D .

Experiencias de Degradación de Amoxicilina

Para ejemplificar un caso práctico útil se selecciona la amoxicilina como compuesto modelo, y se realiza una experiencia de degradación de amoxicilina a pH 3. La misma consiste en operar el dispositivo de igual manera que en la experiencia anterior, colocando una solución de amoxicilina de 100 mg/L en las líneas de líquido. Se mide tanto la concentración de ozono en el gas de ingreso al sistema como disuelto, y la concentración de amoxicilina remanente en la fase líquida a determinados tiempos. La medición de ozono se lleva a cabo mediante la

misma técnica colorimétrica (habiendo corroborado que la amoxicilina no produce ningún error en la medición), y la determinación de amoxicilina remanente se lleva a cabo mediante HPLC (Waters), con un eluyente 96% H₃PO₄/H₂O + 4% Acetonitrilo y una columna C18 (YMC-Triart).

El ozono, además de oxidar al contaminante seleccionado, puede reaccionar con intermediarios de reacción (INT) de la amoxicilina. Considerando que las cinéticas de todas estas reacciones son de primer orden respecto del ozono, podemos incluir todas las constantes de las distintas reacciones, junto con la k_D , en una constante global de consumo de ozono (k_C).

A su vez, la disociación del Ozono en solución produce distintos compuestos oxidantes (ROs), los cuales atacan a la amoxicilina. Se plantea que la velocidad de reacción de la amoxicilina se puede representar mediante una cinética de primer orden, en la cual su constante (k_{AMX}^{Global}) incluye las constantes de reacción con estos compuestos oxidantes y la constante de reacción con Ozono.

Finalmente, considerando una cinética de segundo orden para la reacción de consumo de ozono exclusivamente por parte de la amoxicilina (caracterizada por la constante k_{AMX}^{O3}) y teniendo en cuenta las cinéticas anteriormente explicadas, se pueden representar los balances de materia de ozono y amoxicilina a través de las Ecuaciones 4 y 5, respectivamente:

$$\frac{d}{dt}(Ca_L(t)) = kla \left(\frac{R \cdot T}{H} Ca_G(t) - Ca_L(t) \right) - k_C Ca_L(t) - k_{AMX}^{O3} Ca_L(t) C_{AMX}(t) \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\frac{d}{dt}(C_{AMX}(t)) = -k_{AMX}^{Global} C_{AMX}(t) \quad \text{Ecuación 4}$$

donde C_{AMX} representa la concentración de amoxicilina en solución.

Resolviendo la Ecuación 4 se obtiene la Ecuación 5, la cual se utiliza para realizar una regresión no lineal y obtener el valor de k_{AMX}^{Global} .

$$C_{AMX}(t) = C_{AMX}^0 * e^{-k_{AMX}^{Global} * t} \quad \text{Ecuación 5}$$

Utilizando el valor estimado de kla de la anterior experiencia y considerando que, para los últimos puntos obtenidos, el sistema se encuentra en estado estacionario y en ausencia de amoxicilina, se puede obtener k_C mediante la Ecuación 6.

$$k_C = \frac{\frac{R \cdot T}{H} Ca_G - Ca_L^{eq}}{Ca_L^{eq}} kla \quad \text{Ecuación 6}$$

Empleando Octave, se resuelve numéricamente la Ecuación 3 con el método de diferencias finitas, iterando con el valor de k_{AMX}^{O3} para maximizar el valor del coeficiente de determinación.

RESULTADOS

Experiencia de Absorción de Ozono

Los resultados arrojados por las experiencias de absorción de ozono son los presentados en la Figura 2. El resultado de la estimación de los parámetros kla y k_D se observa en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de experiencias de absorción de Ozono.

Experiencia	T (°C)	Ca _G (mg/L)	H (M/atm)	R ²	kla (1/min)	k _D (1/min)
1	21,0	40,0	74,113	0,9904	0,1500	0,1089
2	23,6	47,5	79,671	0,9934	0,2163	0,1229

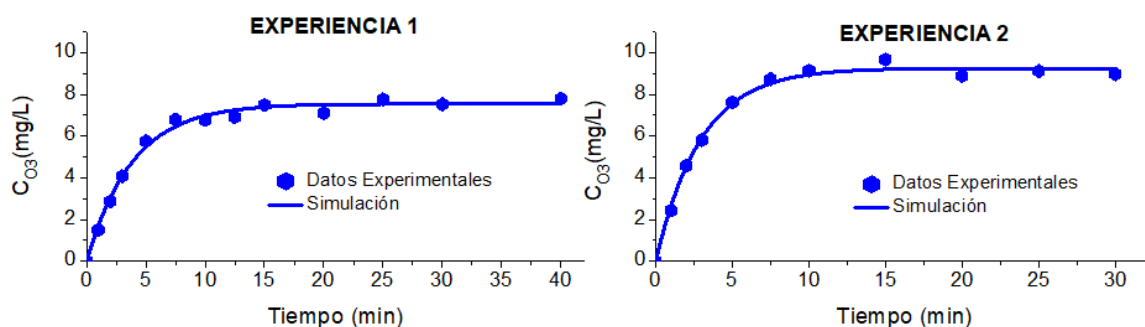


Figura 2: Resultados de experiencias de absorción de Ozono.

Experiencia de Degradación de Amoxicilina

Los resultados experimentales de los ensayos con amoxicilina se muestran en la Figura 3. Se obtiene la concentración de equilibrio de ozono como un promedio de las últimas 3 mediciones. Mediante el análisis de datos descripto anteriormente y el ajuste del modelo mostrado en la Figura 3, se obtienen los parámetros de la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de experiencia de degradación de amoxicilina.

T (°C)	H (M/atm)	Ca _G (mg/L)	k _{la} (min ⁻¹)	k _c (min ⁻¹)	k _{AMX} ^{Global} (min ⁻¹)	k _{AMX} ^{O3} (L/min*mg)
23,6	52,8	52,8	0,2163	0,2371	0,2345	0,2171

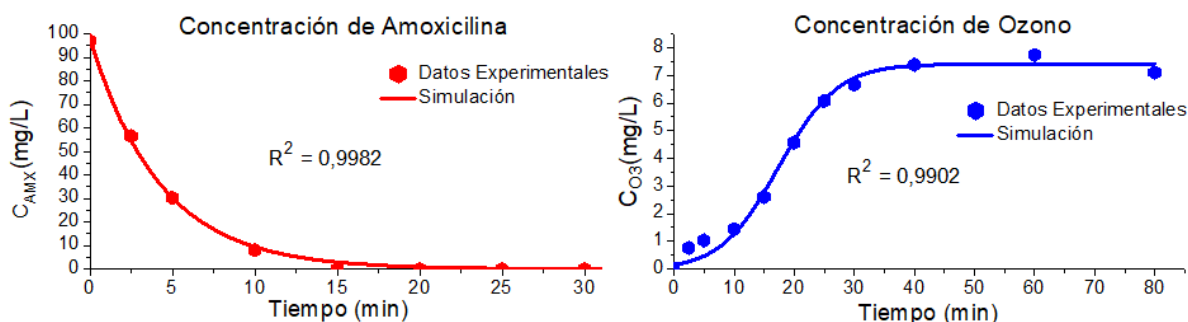


Figura 3: Resultados de experiencias de degradación de amoxicilina.

El hecho de que k_c sea mayor a k_D y que k_{AMX}^{Global} sea mayor a k_{AMX}^{O3} se encuentra en concordancia con lo anteriormente propuesto.

Para poder diferenciar el consumo de amoxicilina por parte del ozono molecular y los radicales libres generados en su descomposición, se planifica realizar ensayos adicionales en iguales condiciones experimentales, pero haciendo uso de scavengers.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Baird R., Eaton A., Rice E., 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition. American Public Health Association.

Beltrán, F., 2003. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Lewis Publishers Inc., New York.

Anjali, R., Shanthakumar, S., 2022. Simultaneous degradation of amoxicillin, ciprofloxacin and acetaminophen in a mixture by ozonation: Kinetics and mechanisms path pathway, Journal of Cleaning Production 378