

Tratamiento de aguas contaminadas con amoxicilina mediante el proceso de oxidación con dióxido de cloro

Treatment of contaminated water with amoxicillin through the oxidation process with chlorine dioxide

Recibido: 28 de Marzo 2023 | Aceptado: 7 Junio 2023

Nexon Quino Quispe¹, Daniela Marizol Rodriguez Paucara² & Amanda Rosa Maldonado Farfán³

^{1,2 y 3} *Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco – Perú*

ORCID: [0009-0002-6336-7603](https://orcid.org/0009-0002-6336-7603)

Correo electrónico: 183408@unsaac.edu.pe

Resumen

La presente investigación tuvo como objetivo determinar el grado de degradación de amoxicilina en aguas contaminadas mediante proceso de oxidación con dióxido de cloro (ClO₂). Para este proceso se estudiaron las variables pH (5, 6.5 y 8) y dosis de ClO₂ (5, 12.5 y 20 ml), en muestras de 47.20 ppm de amoxicilina y volúmenes de 500 mL. Este proceso se llevó a cabo en un equipo de prueba de jarras. Los resultados indican que las dos variables (pH y dosis de ClO₂) presentan efecto importante y son significativas sobre el porcentaje de Demanda Química de Oxígeno eliminada (%DQO_e). Se estableció el modelo matemático que relaciona las variables en estudio con una bondad de ajuste R² = 99.68%. Asimismo, se logró una remoción de 77.3% a condiciones de pH 8 y dosis de ClO₂ de 20 mL.

Palabras clave: Amoxicilina, aguas contaminadas, pH, dióxido de cloro.

Summary

The objective of this research was to determine the degree of degradation of Amoxicillin in polluted waters through the oxidation process with chlorine dioxide (ClO₂). For this process, the pH (5, 6.5 and 8) and the dose of ClO₂ (5, 12.5 and 20 ml) variables were studied in 47.20 ppm samples of amoxicillin in 500 mL volumes, this process was carried out in a jars-test. The results indicate that the two variables (pH and ClO₂ dose) have an important effect and are significant on the percentage of eliminated Chemical Oxygen Demand (%DQO_e). The mathematical model that relates the variables under study was established with a goodness of fit equal to R² = 99.68%. Likewise, a removal of 77.3% was achieved at pH 8 and a ClO₂ dose of 20 mL.

Keywords: Amoxicillin, contaminated water, pH, chlorine dioxide.

Introducción

Una de las principales preocupaciones de la contaminación de agua se debe a los contaminantes emergentes como los fármacos, y dentro de ellos se pueden mencionar a los antibióticos (Montes de Campo, 2015) que han sido en su mayor parte ignorados hasta la fecha y que se ha visto que pueden ser más tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan (Gil et al., 2012), debido a su larga persistencia en los sistemas acuáticos, que causan daño a los seres vivos, esto representa una amenaza para la biodiversidad y los recursos naturales.

Para el caso de la amoxicilina que, en solución acuosa almacenada durante 7 días a temperatura ambiente, pierde solo un 50% de su actividad (Montejo Rubio, 2003) y al no existir ningún control ni normas sobre su uso, llega a encontrarse en el agua a concentraciones elevadas; tal es el caso que en las heces humanas se ha determinado la presencia de antibióticos β -lactámicos con valores de 10.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Molina Gomez et al., 2020).

Existen diferentes tecnologías para la remoción de la amoxicilina como los mencionados por Herrera Corona (2013) quien refiere tratamientos convencionales (procesos biológicos, filtración, coagulación, floculación y sedimentación), procesos de adsorción, procesos de membrana (osmosis inversa, nano y ultrafiltración e intercambio de iones), procesos combinados y los procesos de oxidación (cloración, procesos de oxidación avanzada como la ozonólisis, fenton y foto-fenton, fotólisis, fotocatalisis utilizando semiconductores y procesos electroquímicos); asimismo la investigación desarrollada por Padilla Roble (2014) quien trabajo la evaluación del desempeño de reactores electroquímicos asistidos con ultrasonido para la remoción de amoxicilina en fase acuosa. Por su parte, Ramírez-Franco et al. (2019) realizo la investigación “Cenizas volantes como catalizador foto-Fenton para la degradación de amoxicilina” Navalon et al., (2008) analizo y trabajo la reacción del dióxido de cloro con contaminantes emergentes del agua, también estudio el producto de la reacción de tres antibióticos β -lactámicos con ClO_2 y García Afanador & Giovanni Castro, (2011) evaluó el dióxido de cloro (ClO_2) como agente oxidante para la remoción de grasas en aguas provenientes de la industria de beneficio de pollos.

Sin embargo, en los últimos años no se han desarrollado investigaciones sobre tratamientos de aguas con contaminantes emergentes utilizando ClO_2 . Por tal motivo, el presente trabajo tuvo como objetivo determinar el grado de degradación de amoxicilina en aguas contaminadas mediante proceso de oxidación con ClO_2 . Como agente oxidante para la degradación de amoxicilina se utilizó el dióxido de cloro éste reacciona por abstracción electrofílica (Black & Veatch Corporation, 2009) con el grupo fenólico y grupos aminos de la amoxicilina, esto ayuda en la degradación del antibiótico.

Materiales y Métodos

La investigación es de tipo aplicado, de alcance explicativo y enfoque cuantitativo.

Materiales

Se utilizó los siguientes materiales: equipo de prueba de jarras (DAIHAN SCIENTIFIC, Model JT-M6C), materiales de vidrio, amoxicilina Portugal de 500 mg, ClO_2 CDS ORO de 3000 ppm, NaOH de grado analítico del laboratorio de Merck KGaA, H_2SO_4 al 98 % del laboratorio de Merck KGaA, papel filtro grado 41 de 20 μm y frascos de 15mL de color ámbar.

Preparación de las Muestras

Se realizó la preparación de la muestra madre de agua contaminada sintética con 250 g de amoxicilina y 5 litros de agua destilada a una concentración de 47.20 ppm considerando un valor promedio de efluentes industriales y domésticos (Ramírez-Franco et al., 2019); para ello se diluyó la amoxicilina en 10 mL agua destilada mediante calentamiento a 40 °C y se procedió a aforo de 5 L como se muestra en la Figura 1.

Figura 1

Preparación de la muestra madre de agua contaminada sintética de amoxicilina.



Los niveles y variables del diseño factorial 3^2 se resumen en la Tabla 1, se ejecutaron 9 tratamientos de la muestra de agua sintética contaminada con amoxicilina.

Tabla 1*Diseño factorial 3² de tratamientos con agua sintética contaminada amoxicilina.*

Variables	Unidad	Niveles		
		1	2	3
pH		5	6.5	8
Dosis de ClO ₂	mL	5	12.5	20

Proceso de Oxidación

El proceso de oxidación se llevó a cabo en el equipo de prueba de jarras (9 tratamientos que se muestra en la tabla 2) sometiendo 500 mL de muestra sintética a diferentes pH (5,6.5 y 8) y agregando las dosis de ClO₂ de (5,12.5 y 20 mL), con una velocidad de agitación de 125 RPM. Cada tratamiento de oxidación se realizó durante 30 minutos, a temperatura ambiente en el laboratorio de Tecnología de la Escuela Profesional de Ingeniería Química como se muestra en la Figura 2.

Figura 2*Agitación en el proceso de oxidación en prueba de jarras.*

Después de cada tratamiento se procedió a filtrar las muestras y se almacenó en 9 frascos de vidrio de color ámbar en una cantidad de 15 mililitros correctamente rotulados a las que se agregó 1 gota (0.05 mL) de H₂SO₄ a 98%, para su conservación y su posterior medición de DQO en el Laboratorio de Química Analítica Ambiental de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa como se muestra en la Figura 3.

Figura 3*Muestras tratadas con ClO₂.*

El porcentaje de DQO_e se calcula con la ecuación 1.

$$\%DQO_e = \left(\frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \right) \times 100$$

Ecuación 1

Donde:

$\%DQO_e$: Porcentaje de DQO eliminado.

$DQO_{inicial}$: DQO inicial expresado en ppm.

DQO_{final} : DQO final expresado en ppm.

Los datos obtenidos fueron sometidos a análisis estadístico usando el software Statgraphics 19, para determinar el efecto y la significancia de las variables en estudio (dosis ClO₂ y pH) sobre el %DQO_e.

Resultados

El porcentaje Demanda Química de Oxígeno Eliminado (%DQO_e) dentro de los 9 tratamientos con el mayor porcentaje de degradación de amoxicilina se da a un pH básico 8 y una dosis de 20 mL de ClO₂, mientras que a pH ácido y una dosis de 5 mL la degradación es menor como se muestra en la Tabla 2 los resultados de cada tratamiento.

Tabla 2

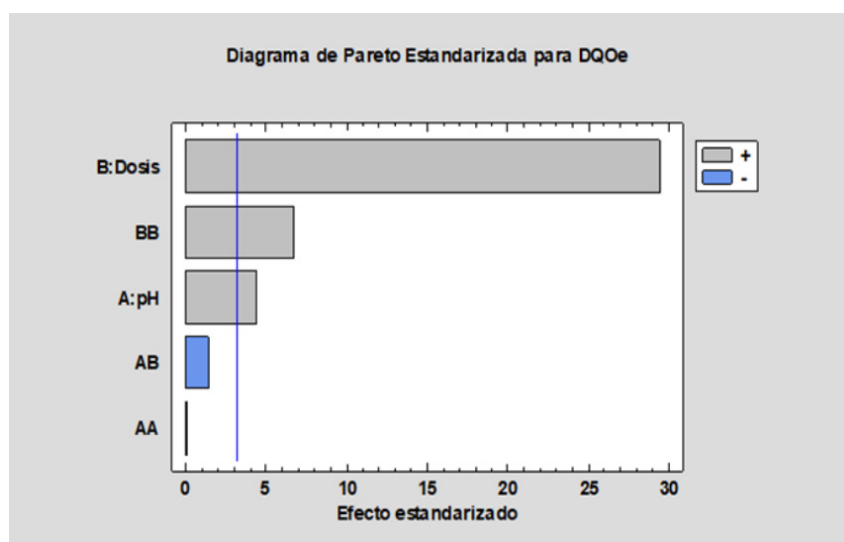
Resultados del porcentaje de Demanda Química de Oxígeno eliminado (%DQO_e)

N°	pH	Dosis (mL)	DQO _i (ppm)	DQO _f (ppm)	%DQO _e (ppm)
1	5	5	47.2	38.61	18.20
2	5	12.5	47.2	30.6	36.12
3	5	20	47.2	12.34	73.86
4	6.5	5	47.2	35.43	24.94
5	6.5	12.5	47.2	29.5	37.50
6	6.5	20	47.2	11.22	76.23
7	8	5	47.2	33.87	28.24
8	8	12.5	47.2	25.73	45.49
9	8	20	47.2	10.51	77.73

Las variables independientes con mayor efecto sobre el %DQO_e es la dosis del ClO₂, seguido del pH de la concentración a la que se encuentra la solución, como se muestra en la Figura 4.

Figura 4

Diagrama de Pareto estandarizada para el % DQO_e.



Los resultados de las estimaciones para cada uno de los efectos y las interacciones, su error de muestreo y el error estándar de cada uno de estos efectos. Se puede indicar que cuando se cambia el pH de 5 a 8 el % DQO_e en promedio aumenta en un 7.76% y cuando se varía la dosis de dióxido de cloro de 5 a 20mL el % DQO_e incrementa en un 51.84% en promedio.

El análisis de varianza (ANOVA) para el % DQO_e en piezas separadas que son (pH, Dosis y Dosis*Dosis) tiene un valor menor al 0.05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

Análisis de varianza de pH y la dosis de ClO₂

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: pH	90.3264	1	90.3264	19.42	0.0217
B: Dosis	4031.6	1	4031.6	866.97	0.0001
AA	0.0128	1	0.0128	0	0.9615
AB	9.51722	1	9.51722	2.05	0.2479
BB	212.798	1	212.798	45.76	0.0066
Error total	13.9507	3	4.65024		
Total (corr.)	4358.2	8			

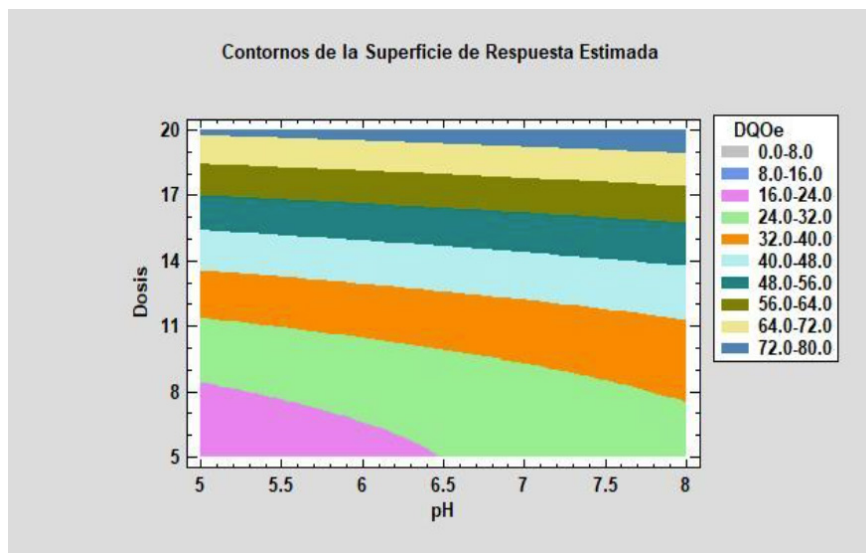
El modelo matemático con los coeficientes de regresión para el % de DQO_e.

$$DQO_e = - 1.35139 + 3.83833 * pH - 0.237 * Dosis + 0.0355556 * pH^2 - 0.1371$$

Donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales y un coeficiente de determinación de R²= 99.68 % . Este modelo matemático se puede representar también como la Figura 5.

Figura 5

Contornos de las superficies de respuesta estimada para %DQO_e .



Se puede trabajar a diferentes pH en el rango de 5 a 8 pero con las dosis más altas para poder lograr una mayor degradación de amoxicilina en el rango de 72 a 80 %, a una dosis de ClO_2 menores a 9 mL la degradación se obtiene de 0 a 8 %.

Discusión

En la tabla 2 se muestran los resultados del % DQO_e , de acuerdo a los datos de oxidación de la muestra contaminada con amoxicilina indican que en todos los casos se disminuye el contenido de materia orgánica expresado como % DQO_e , en el rango de 18.20% a 77.73%; lográndose mayor degradación de amoxicilina a una dosis de 20 mL ClO_2 y pH 8, y menor degradación a una dosis de 5 ml de ClO_2 y pH 5. Estos resultados indican que a mayor dosis de ClO_2 y mayor pH se logra mayor remoción; esto es debido a que la amoxicilina es altamente reactiva a pH neutro o básico (Navalon et al., 2008).

La tabla 3 de ANOVA, particiona la variabilidad de DQO_e en piezas separadas para cada uno de los efectos; entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, las dos variables en estudio (pH, Dosis) y la Dosis por Dosis presentan un p-valor menor al 0.05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.00%. Estos resultados concuerdan con Navalon et al., (2008) quienes investigaron la degradación de tres antibióticos con ClO_2 reportando también como variables significativas el pH y la cantidad de ClO_2 .

El modelo matemático obtenido representa adecuadamente el proceso de oxidación pues explica el 99.68% de los datos experimentales; por tanto, puede ser usado para predicciones dentro del rango de estudio.

Los parámetros de pH y dosis correspondientes al mayor % DQO_e son: pH=8 y Dosis =20 ml para un % $\text{DQO}_e = 77.73$ %; que indica una buena remoción de materia orgánica considerando que aún queda 22.27 % de amoxicilina y probablemente otros compuestos orgánicos (hidroquinona y 4-(3,4-dihidroxifenil)-1,2,5-oxadiazol-3(2H)-one) producidos en la degradación que amerita su identificación.

Los resultados indican que es posible remover la amoxicilina de aguas contaminadas con ClO_2 como tratamiento preliminar que asegura la no producción de trihalometanos (THM) tal como lo sustenta Herrera Corona, (2013).

El resultado obtenido en esta investigación (77.73% de degradación) utilizando el ClO_2 como agente oxidante para degradar la solución contaminada con 50 ppm es mejor ya que supera los resultados reportados por Padilla, (2014) quien trató una muestra de agua contaminada con amoxicilina (30 ppm) logrando remociones del 62 % mediante un proceso electroquímico en una hora de tratamiento; y lo informado por Ramírez-Franco et al., (2019) quienes alcanzaron una degradación aún menor (36.10%) por el proceso de Foto-Fenton en similares condiciones, así también superando el resultado de la investigación de Escorcía Gomez & Flores Arrieta, (2013) una degradación del 45.56% mediante el proceso de fotocatalisis

heterogénea utilizando TiO_2 . Además, este proceso es más económico y se realiza en menos tiempo en comparación a los procesos mencionados.

En conclusión, el tratamiento de agua contaminada con amoxicilina mediante el proceso de oxidación con ClO_2 permite degradar el 77.73 % de la DQO, en un tiempo de 30 minutos y una velocidad de agitación 125 RPM; donde se determina que la dosis de ClO_2 presenta mayor efecto sobre el %DQO_e respecto al pH, cabe destacar que tanto el pH y la dosis de ClO_2 son significativas para el proceso de remoción de amoxicilina por el proceso de oxidación. Además, se determinó el modelo matemático que representa el proceso de oxidación con ClO_2 que permite hacer predicciones en el proceso.

Declaración de Conflicto de Intereses

Los autores declaran no presentar ningún tipo de conflicto de intereses.

Referencias

- Appia Foffie, T. A., Gnamba corneli, Q. M., Kambire Olo, Berte Mohamed, Sahi Placide, S., Sanogo Ibrahima, & Quattara Lassine. (2016). *Electrochemical Oxidation of Amoxicillin in Its Commercial Formulation on Thermally Prepared RuO₂/Ti*. JOURNAL of ELECTROCHEMICAL SCIENCE and TECHNOLOGY. doi:<https://doi.org/10.5229/JECST.2016.7.1.82>
- Arango Ruiz, A. (2011). *Uso de electrocoagulación para la remoción de tartrazina en soluciones acuosas. Producción mas limpia, 6(2), 58*. Obtenido de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pd=S1909-04552011000-200006
- Black & Veatch Corporation. (2009). *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470561331>
- Escorcía Gomez, E. J., & Flores Arrieta, E. E. (2013). *Degradación de amoxicilina mediante fotocatalisis solar heterogénea con TiO₂ soportado* [Tesis , Universidad de Cartagena]. <https://repositorio.unicartagena.edu.co/bitstream/handle/11227/64/Degradaci%C3%B3n%20de%20Amoxicilina%20mediante%20fotocat%C3%A1lisis%20solar%20heterog%C3%A9nea%20con%20TiO2%20soportado.pdf?sequence=1>
- García Afanador, M., & Giovanni Castro, cristian. (2011). *Evaluación del dióxido de cloro (ClO₂) como agente oxidante para la remoción de grasas en aguas provenientes de la industria de beneficio de pollos*. [Tesis , Universidad de La Salle]. https://ciencia.lasalle.edu.co/cgi/viewcontent.cgi?article=1426&context=ing_ambiental_sanitaria
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, jorge I., & Gutierrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *SciELO*, 7(2), 52–73. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-0455201-2000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Herrera Corona, C. E. (2013). *Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso* [Tesina , Universidad Autónoma del Estado de México]. <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/14369/407831.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Molina Gomez, N. I., Alvarez Berrio, J. alexander, Parra Perez, M. A., & Zapata Zuniga, M. C. (2020). *Innovación en tecnologías en plantas de tratamiento de agua residual para la eliminación de antibióticos, bacterias resistentes y genes de resistencia antibiótica: una revisión* [Universidad Santo Tomás]. <https://repository.usta.edu.co/bitstream/handle/11634/21176/2019mariazapata.-pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Montejo Rubio, M. C. (2003). *Estudio de estabilidad al estado sólido del clavulanato potásico y su combinación con amoxicilina trihidrato* [Tesis para grado doctor, Universidad Complutense de Madrid].
<https://eprints.ucm.es/id/eprint/4731/1/T26853.pdf>
- Montes de Campo, N. (2015). *Eliminación de contaminantes (antibióticos) en sistemas de tratamiento de aguas residuales = Elimination of pollutants (antibiotics) in wastewater treatment plants* [Universidad de León].
<https://doi.org/10.18002/10612/5961>
- Navalon, S., Alvaro, M., & Garcia, H. (2008). Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: Product study of the reaction of three β -lactam antibiotics with ClO₂. *Water Research*, 42(8–9), 1935–1942.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.023>
- Padilla Roble, B. G. (2014). *Evaluación del desempeño de reactores electroquímicos asistidos con ultrasonido para la remoción de amoxicilina en fase acuosa* [Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana (México). Unidad Azcapotzalco].
<https://doi.org/10.24275/uama.6746.7550>
- Ramírez-Franco, J. H., Galeano, L.-A., & Vicente, M.-A. (2019). Fly ash as photo-Fenton catalyst for the degradation of amoxicillin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103274>