



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Universitat Politècnica de València

Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental

Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción industrial

TESIS DOCTORAL

**Eliminación de contaminantes
orgánicos emergentes mediante
procesos electroquímicos de
oxidación avanzada**

JULIA MORA GÓMEZ

Dirigida por:

Valentín Pérez Herranz

Montserrat García Gabaldón

Valencia, Noviembre 2020

*A mis padres, a mis hermanos,
a Rafa y, en especial, a Eric.*

Agradecimientos

En primer lugar, deseo expresar mis agradecimientos a los directores de esta Tesis, Valentín Pérez Herranz y Montserrat García Gabaldón por darme la oportunidad de trabajar con ellos, por su gran apoyo y dedicación a este trabajo, pero sobre todo por su gran ayuda, tanto en lo profesional como en lo personal.

Agradezco al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación recibida mediante los proyectos CTQ2015-65202-C2-1-R y RTI2018-101341-B-C21, y a la cofinanciación con los fondos FEDER, que han permitido llevar a cabo la investigación en la Universitat Politècnica de València para la realización de la presente Tesis.

También agradecer a Sergio Mestre Beltrán por proporcionarnos los nuevos electrodos cerámicos en los que se ha basado este trabajo.

Gracias a todo el personal del Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medio Ambiental (ISIRYM) y al Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, especialmente a Emma Ortega Navarro y María Teresa Montañés Sanjuan, por su ayuda desinteresada durante esta etapa.

Como no podía ser menos, también muchas gracias a todos mis compañeros del barracón, por su comprensión hacia mí y todos los momentos buenos vividos.

Por último, y no menos importante, a mi familia, que sin ellos no habría llegado nunca hasta aquí, y en especial, a Rafa por aguantarme y darme la oportunidad de ser madre de un bichillo como lo es Eric, que con su llegada cambió todo.

¡Muchísimas gracias a TODOS!

Julia

Artículos publicados en revistas internacionales

- *Analysis of norfloxacin ecotoxicity and the relation with its degradation by means of electrochemical oxidation using different anodes.* M. T. Montañés, M. García-Gabaldón, Ll. Roca-Pérez, J.J. Giner-Sanz; J. Mora, V. Pérez-Herranz. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 188 (2020). doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109923
- *Influence of the reactor configuration and the supporting electrolyte concentration on the electrochemical oxidation of Atenolol using BDD and SnO₂ ceramic electrodes.* J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, J. Carrillo-Abad, M. T. Montañés, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **Separation and Purification Technology** 241 (2020). doi:10.1016/j.seppur.2020.116684
- *Effect of the CuO addition on a Sb-doped SnO₂ ceramic electrode applied to the removal of Norfloxacin in chloride media by electro-oxidation* J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **Chemosphere** 249 (2020). doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126178
- *Electrochemical Degradation of Reactive Black 5 using two-different reactor configuration.* T. Droguett, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, G. Cifuentes, V. Pérez-Herranz. **Scientific Reports** 10, 4482 (2020).doi: 10.1038/s41598-020-61501-5.
- *Comparison between an electrochemical reactor with and without membrane for the nor oxidation using novel ceramic electrodes.* J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **Journal of Environmental Management** 249 (2020). doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110710.

- *Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO₂ ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane.*
J. Mora-Gómez, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón. **Separation and Purification Technology** 208 (2019) 68–75. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.017.
- *Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped SnO₂ for the removal of emerging compounds present in wastewater.*
J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, M.J. Sánchez-Rivera, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **Ceramics International** 44 (2018) 2216–2222. doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.178.

Publicaciones en congresos

- *Effect of the electrochemical advanced oxidation process on the ecotoxicity of a solution composed of norfloxacin in presence of sodium sulphate.* M. T. Montañés, M. García-Gabaldón, Ll. Roca-Pérez, J.J. Giner-Sanz; J. Mora-Gómez, V. Pérez-Herranz. **55th European Congress of the European Societies of Toxicology (EUROTOX 2019)** Helsinki (Finland), Septiembre 2019.
- *Study of the use of new ceramic materials for the removal of Norfloxacin by electro-oxidation in chloride media* J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, **25th ISE Topical Meeting**, Toledo (Spain), Mayo 2019.
- *Comparison between an electrochemical reactor with and without membrane for the NOR oxidation using novel ceramic electrodes.* J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz **6th European Conference on ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES**, Portorose (Slovenia), Junio 2019.

- Influence of the Na_2SO_4 concentration as supporting electrolyte on electrochemical oxidation of ATL using BDD or SnO_2 ceramic electrodes. J. Mora-Gómez, M. García Gabaldón, J. Carrillo-Abad, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **3rd International Congress of Chemical Engineering ANQUE-ICCE 2019**, Santander (Spain), Junio 2019.
- *Degradation of Norfloxacin present in simulated waste water using different anodes.* M. García-Gabaldón, J. Mora-Gómez, J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **XXXIX Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química y III Simposio E3 del Mediterráneo**, Madrid (Spain), Julio 2018
- *Effect of the addition of a pore generator on the electrochemical properties of sintered (Sb, Sn, Cu)O anodes for EAOPs.* J.J. Giner-Sanz, J. Mora-Gómez, E.M. Ortega, M. García-Gabaldón, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **XXXIX Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química y III Simposio E3 del Mediterráneo**, Madrid (Spain), Julio 2018.
- *New electrode ceramics based on (Sn, Sb, Cu)O for electrochemical oxidation of antibiotics in wastewater.* J. Mora-Gómez, J.J. Giner-Sanz, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, Bologna (Italy), Septiembre 2018
- *Degradation of the Beta-Blocker Propranolol using a BDD Anode in an Electrochemical Flow Reactor. Effect of the Operating Parameters.* V. Pérez-Herranz, E. Ortega, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón. **69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, Bologna (Italy), Septiembre 2018

- *Electrochemical Properties of Ceramic (Sn, Sb)O and (Sn, Sb, Cu)O Anodes for Electrochemical Advanced Oxidation Processes.* J.J. Giner-Sanz, J. Mora-Gómez, E.M. Ortega, M. García-Gabaldón, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, Bologna (Italy), Septiembre 2018.
- *Electrochemical oxidation of norfloxacin in waste water using ceramic electrodes.* M. García-Gabaldón, J. Mora, T. Droguett, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, S. Mestre. **10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10)**, Barcelona (Spain), Octubre 2017.
- *Effect of the applied current in the degradation of the Reactive Black 5 using ceramic electrodes.* V. Pérez-Herranz, T. Droguett, M. García-Gabaldón, J. Mora, E. Ortega, S. Mestre, G. Cifuentes. **10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE10)**, Barcelona (Spain), Octubre 2017.
- *Study of ceramic electrodes for the removal of antibiotics in wastewater.* J. Mora, M. García-Gabaldón, T. Droguett, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, S. Mestre. **11th European Symposium on Electrochemical Engineering (ESSE 2017)**, Prague (Czech Republic), Junio 2017.
- *Degradation of the Reactive Black 5 by electrochemical oxidation using ceramic electrodes.* T. Droguett, M. García-Gabaldón, J. Mora, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **11th European Symposium on Electrochemical Engineering (ESSE 2017)**, Prague (Czech Republic), Junio 2017.

Resumen

La presente Tesis Doctoral se centra en el estudio del comportamiento electroquímico de nuevos electrodos cerámicos basados en dióxido de estaño dopado con antimonio. El estudio está orientado a la posterior aplicación de estos electrodos en procesos electroquímicos de oxidación avanzada. Inicialmente, se consideraron diferentes temperaturas de sinterización (entre 1050 °C y 1250 °C) y se observó que un aumento en la temperatura de sinterización favorecía la deposición del óxido de antimonio en la superficie anódica, disminuyendo así la resistividad del electrodo.

Posteriormente, se estudió el comportamiento electroquímico de estos nuevos electrodos obteniendo el potencial de descarga del oxígeno mediante la técnica de voltametría de barrido lineal. Los resultados obtenidos revelaron que el valor del potencial de descarga del oxígeno disminuye con el aumento de la temperatura de sinterización. Además, estos electrodos presentaron un comportamiento intermedio entre el ánodo de Pt y el ánodo de BDD (2500 ppm de Boro). Este último electrodo se emplea habitualmente en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada debido a su elevada capacidad para generar radicales hidroxilo, los cuales son capaces de oxidar los compuestos orgánicos a dióxido de carbono y agua.

A continuación, se llevaron a cabo ensayos de oxidación electroquímica con estos electrodos cerámicos para seleccionar la temperatura de sinterización del ánodo que mejor comportamiento presentara. Los resultados mostraron que con el electrodo cerámico sinterizado a 1250 °C se alcanza una menor degradación y mineralización del compuesto orgánico, mientras que los electrodos sinterizados a menores temperaturas presentan un comportamiento similar entre ellos. Por tanto, se seleccionó el electrodo cerámico sinterizado a 1200 °C ya que presenta una baja resistividad, una buena resistencia mecánica y un buen comportamiento electroquímico para ser utilizado como ánodo en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada.

Seguidamente se analizó la vida útil de estos electrodos cerámicos, y se comprobó que la matriz cerámica incrementa en gran medida la estabilidad a la polarización anódica de los electrodos basados en

SnO₂, puesto que permanecieron estables después de una prueba acelerada de vida útil de 70 días de duración.

Posteriormente, se llevaron a cabo procesos de electro-oxidación en modo galvanostático de distintos contaminantes difíciles de eliminar (Norfloxacin, Atenolol y Clorfenvinfos) por las técnicas convencionales utilizando como ánodo los nuevos electrodos cerámicos y el electrodo de BDD, para así poder comparar los resultados obtenidos. Se observó que, aunque con los electrodos cerámicos se consigue degradar el 100% de los distintos contaminantes, el electrodo de BDD es el más eficiente ya que genera mayor cantidad de especies oxidantes activas en su superficie. Para un mismo electrodo, se observó que un aumento en la densidad de corriente aplicada mejora la velocidad de degradación y mineralización de cada contaminante, mientras que la eficiencia eléctrica disminuye.

Por otro lado, se estudió el efecto de la presencia de una membrana de intercambio catiónico entre ánodo y cátodo. Los resultados mostraron que el uso de la membrana beneficia la degradación y la mineralización del contaminante, ya que mejora la cinética de reacción anódica por las condiciones ácidas alcanzadas y evita la reducción de las especies oxidantes electrogeneradas y de los intermedios oxidados. A continuación, se analizó la influencia de la concentración del sulfato sódico como electrolito soporte. En este estudio se observó que un aumento en la concentración del Na₂SO₄ mejora la mineralización del contaminante para el electrodo de BDD y, por el contrario, empeora para el electrodo cerámico. Esto se debe a la capacidad de cada electrodo para oxidar los sulfatos a persulfatos.

Por último, se llevaron a cabo ensayos de ecotoxicidad de las muestras tratadas, y se demostró que, en presencia de membrana, a mayor densidad de corriente y con el electrodo de BDD la toxicidad de la muestra es mayor debido a la mayor presencia en disolución de iones persulfato.

Por tanto, con el electrodo cerámico, además de alcanzar un elevado grado de degradación del contaminante, las muestras tratadas son menos tóxicas que con el electrodo de BDD.

Resum

La present Tesi Doctoral es centra en l'estudi del comportament electroquímic de nous elèctrodes ceràmics basats en diòxid d'estany dopat amb antimoni. L'estudi està orientat a la posterior aplicació d'aquests elèctrodes en processos electroquímics d'oxidació avançada. Inicialment, es van considerar diferents temperatures de sinterització (entre 1050 °C i 1250 °C) i es va observar que un augment en la temperatura de sinterització afavoria la deposició de l'òxid d'antimoni en la superfície anòdica, disminuint així la resistivitat de l'elèctrode.

Posteriorment, es va estudiar el comportament electroquímic d'aquests nous elèctrodes obtenint el potencial de descàrrega de l'oxigen mitjançant la tècnica de voltametria de passada lineal. Els resultats obtinguts van revelar que el valor del potencial de descàrrega de l'oxigen disminueix amb l'augment de la temperatura de sinterització. A més, aquests elèctrodes ceràmics van presentar un comportament intermedi entre l'ànode de Pt y l'ànode de BDD (2500 ppm de Bor). Aquest últim elèctrode s'utilitza habitualment en els processos electroquímics d'oxidació avançada a causa de la seua elevada capacitat per a generar radicals hidroxil, els quals són capaços d'oxidar els compostos orgànics a diòxid de carboni i aigua.

A continuació, es van dur a terme assajos d'oxidació electroquímica amb aquests elèctrodes ceràmics per a seleccionar la temperatura de sinterització de l'ànode que millor comportament presentara. Els resultats van mostrar que amb l'elèctrode ceràmic sinteritzat a 1250 °C s'aconsegueix una menor degradació i mineralització del compost orgànic, mentre que els elèctrodes sinteritzats a menors temperatures presenten un comportament similar entre ells. Per tant, es va seleccionar l'elèctrode ceràmic sinteritzat a 1200 °C ja que presenta una baixa resistivitat, una bona resistència mecànica i un bon comportament electroquímic per a ser utilitzat com a ànode en els processos electroquímics d'oxidació avançada.

Seguidament, es va analitzar la vida útil d'aquests elèctrodes ceràmics, i es va comprovar que la matriu ceràmica incrementa en gran mesura l'estabilitat a la polarització anòdica dels elèctrodes basats en SnO₂, ja que van romandre estables després d'una prova accelerada de vida útil de 70 dies de duració.

Posteriorment es van dur a terme processos d'electro-oxidació en mode galvanostàtic de diferents contaminants difícils d'eliminar (Norfloxacin, Atenolol i Clorfenvinfos) per les tècniques convencionals utilitzant com a ànode els nous elèctrodes ceràmics i l'elèctrode de BDD, per a així poder comparar els resultats obtinguts. Es va observar que, encara que amb els elèctrodes ceràmics s'aconsegueix degradar el 100% dels diferents contaminants, l'elèctrode de BDD és el més eficient ja que genera una major quantitat d'espècies oxidants actives en la seua superfície. Per a un mateix elèctrode, es va observar que un augment en la densitat de corrent aplicada millora la velocitat de degradació i mineralització de cada contaminant, mentre que l'eficiència elèctrica disminueix.

D'altra banda, es va estudiar l'efecte de la presència d'una membrana d'intercanvi catiònic entre ànode i càtode. Els resultats van mostrar que l'ús de la membrana beneficia la degradació i la mineralització del contaminant, ja que millora la cinètica de reacció anòdica per les condicions àcides aconseguides i evita la reducció de les espècies oxidants electrogenerades i dels intermedis oxidats.

A continuació, es va analitzar la influència de la concentració del sulfat sòdic com a electròlit suport (0.014, 0.05 i 0.1 M). En aquest estudi es va observar que un augment en la concentració del Na_2SO_4 millora la mineralització del contaminant per a l'elèctrode de BDD i, per contra, empitjora per a l'elèctrode ceràmic. Això es deu a la capacitat de cada elèctrode per a oxidar els sulfats a persulfats.

Finalment, es van dur a terme assajos d'ecotoxicitat de les mostres tractades, i es va demostrar que, en presència de membrana, a major densitat de corrent i amb l'elèctrode de BDD la toxicitat de la mostra és major a causa de la major presència en dissolució d'ions persulfat.

Per tant, amb l'elèctrode ceràmic, a més d'aconseguir un elevat grau de degradació del contaminant, les mostres tractades són menys tòxiques que amb l'elèctrode de BDD.

Abstract

The present Doctoral Thesis focuses on the study of the electrochemical behaviour of new ceramic electrodes based on tin dioxide doped with antimony. The study is oriented at the subsequent application of these electrodes in electrochemical advanced oxidation processes. Initially, different sintering temperatures were considered (between 1050 °C and 1250 °C) and it was observed that an increase in the sintering temperature favoured the deposition of antimony oxide on the anodic surface, thus decreasing the resistivity of the electrode.

Later, the electrochemical behaviour of these new electrodes was studied by means of the oxygen discharge potential using the linear sweep voltammetry technique. The results obtained revealed that the value of the oxygen discharge potential decreases with increasing the sintering temperature. Furthermore, these electrodes showed an intermediate behaviour between the Pt anode and the BDD one (2500 ppm of Boron). This last electrode is commonly used in advanced electrochemical oxidation processes due to its high capacity to generate hydroxyl radicals, which are capable of oxidizing the organic compounds to carbon dioxide and water.

Then, electrochemical oxidation tests were carried out with these ceramic electrodes to select the sintering temperature of the anode with the best behaviour. The results showed that with the ceramic electrode sintered at 1250 °C, a lower degradation and mineralization of the organic compound is achieved, while the electrodes sintered at lower temperatures showed a similar behaviour. Therefore, the ceramic electrode sintered at 1200 °C was selected as it presents low resistivity, good mechanical resistance and good electrochemical behaviour to be used as anode in electrochemical advanced oxidation processes.

Next, the service life of these ceramic electrodes was analyzed, and it was found that the ceramic matrix greatly increases the anodic polarization stability of the electrodes based on SnO₂, since they were stable after an accelerated life test of 70 days.

Subsequently, electro-oxidation processes were carried out in galvanostatic mode for different contaminants (Norfloxacin, Atenolol

and Chlorfenvinphos) that are difficult to remove by conventional techniques, using the new ceramic electrodes and the BDD electrode as anodes, in order to compare the results obtained. It was observed that ceramic electrodes can be used as anodes for electrochemical oxidation, since for high current densities it is possible to degrade a 100% of the different contaminants. However, the BDD electrode is the most efficient one since it generates more active oxidant species on its surface. For a given electrode, an increase in the current density improves the degradation and mineralization of each contaminant, while the electrical efficiency decreases.

On the other hand, the effect of the presence of a cation-exchange membrane between anode and cathode was studied. The results showed that its use benefits the degradation and mineralization of the contaminants, since it improves the kinetics of the anodic reaction due to the acidic conditions reached and avoids the reduction of the electrogenerated oxidant species and intermediates.

Next, the influence of the concentration of sodium sulfate as supporting electrolyte (0.014, 0.05 and 0.1 M) was analyzed. In this study it was observed that an increase in the Na_2SO_4 concentration improves the mineralization of the contaminant for the BDD electrode and, on the contrary, worsens for the ceramic electrode. This is due to the ability of each electrode to oxidize sulfates to persulfates.

Finally, ecotoxicity tests on the treated samples were carried out, and it was shown that, in the presence of the membrane, at higher current density and with the BDD electrode, the toxicity of the sample is greater due to the higher presence of persulfate ions.

Therefore, with the ceramic electrode, in addition to achieving a high degree of contaminant degradation, the treated samples are less toxic than the samples treated with the BDD electrode.

Lista de símbolos

Φ	Alcance de mineralización
λ	Longitud de onda
ρ	Resistividad eléctrica
ν	Número de onda
σ	Parámetro de ajuste relacionado con la anchura de la banda de los espectros UV/VIS
$A_i(\lambda)$	Bandas de absorbancia en la deconvolución de espectros UV/VIS
A_e	Superficie del electrodo
a_e	Superficie específica del electrodo
<i>ATL</i>	Atenolol
<i>BDD</i>	Diamante dopado con boro
<i>BFRs</i>	Retardantes de llama bromados
<i>C</i>	Concentración del contaminante en cualquier momento del tratamiento
C_0	Concentración inicial del contaminante
<i>CE</i>	Contaminante emergente
<i>CVP</i>	Clorfenvinfos
D_{ap}	Densidad aparente
<i>DMA</i>	Directiva marco del agua
E_c	Energía consumida por kg de carbono orgánico
$E_{problema}(\lambda)$	Espectro UV/VIS obtenido con datos experimentales
$E_{ref}(\lambda)$	Espectro UV/VIS de concentración conocida
E_{O_2}	Potencial de descarga del oxígeno

<i>EC1</i>	Electrodo cerámico de SnO ₂ dopado con Sb (40×5×5 mm)
<i>EC2</i>	Electrodo cerámico de SnO ₂ dopado con Sb (80×20×5 mm)
<i>EDAR</i>	Estación depuradora de aguas residuales
<i>ERAD</i>	Estación regeneradora de aguas depuradas
<i>F</i>	Constante de Faraday
<i>f</i>	Factor de la deconvolución de espectros UV/VIS
<i>I</i>	Intensidad de corriente aplicada
<i>i</i>	Densidad de corriente aplicada
<i>IC</i>	Carbono inorgánico
<i>k'₁</i>	Coefficiente cinético aparente de pseudo-primer orden
<i>k₀</i>	Coefficiente cinético de pseudo-cero orden
<i>k_m</i>	Coefficiente de transferencia de materia
<i>M</i>	Superficie anódica
<i>MCE</i>	Eficiencia de corriente de mineralización
<i>n</i>	Número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación del CE
<i>NOR</i>	Norfloxacino
<i>NPOC</i>	Carbono orgánico no purgable
<i>OCP</i>	Potencial de circuito abierto
<i>POAs</i>	Procesos de oxidación avanzada
<i>POC</i>	Carbono orgánico purgable
<i>PCPs</i>	Producto de cuidado e higiene personal
<i>Q</i>	Carga eléctrica por unidad de volumen

<i>R</i>	Contaminante
<i>R</i> [•]	Radicales orgánicos libres
<i>t</i>	Tiempo
<i>TC</i>	Carbono total
<i>TOC</i>	Carbono orgánico total
<i>U_c</i>	Potencial de celda
<i>UT</i>	Unidades de toxicidad
<i>V</i>	Volumen de la reacción
<i>V_{poro}</i>	Volumen total de poro

Índice General

Agradecimientos	v
Artículos publicados en revistas internacionales	vii
Publicaciones en congresos	viii
Resumen	xi
Resum	xiii
Abstract	xv
Lista de símbolos	xvii

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN..... **27**

1 Situación actual del agua.....	29
2 Contaminantes emergentes.....	33
2.1 Fármacos	33
2.2 Productos de cuidado e higiene personal	35
2.3 Pesticidas.....	36
2.4 Nanomateriales	37
2.5 Hormonas.....	39
2.6 Retardantes de llama bromados	39
2.7 Detergentes.....	40
2.8 Drogas ilícitas	41
3 Legislación	42
3.1 Normativa en la Unión Europea	42
3.2 Normativa a nivel estatal	43
4 Tratamientos en una estación depuradora de aguas residuales	44
4.1 Pretratamiento	44

4.2 Tratamiento primario	45
4.3 Tratamiento secundario	45
4.4 Tratamiento terciario	46
4.4.1 Adsorción.....	46
4.4.2 Tratamientos con membranas	46
4.4.3 Oxidación avanzada.....	47
5 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada	48
5.1 Mecanismos cinéticos en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada por vía indirecta	51
5.2 Influencia del material anódico.....	57
6 Contaminantes seleccionados para el estudio de la degradación electroquímica.....	61
6.1 Norfloxacino	61
6.2 Atenolol	63
6.3 Clorfenvinfos	64
7 Referencias.....	67

CAPÍTULO II.OBJETIVO Y ESTRUCTURA.....83

1 Objetivos	85
2 Estructura de la Tesis Doctoral.....	86

CAPÍTULO III.MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....89

1 Introducción	91
2 Materiales anódicos	91
2.1 Electrodo de Pt.....	92
2.2 Electrodo BDD ₂₅₀₀ /Nb	92

2.3	Electrodos cerámicos EC1	93
2.4	Electrodos cerámicos EC2	97
2.5	Electrodos cerámicos de CuO.....	98
2.6	Electrodos cerámicos de CuO con coque	100
3	Caracterización electroquímica de los diferentes materiales ..	103
3.1	Voltametría de barrido lineal	103
3.1.1	Montaje experimental.....	104
3.2	Voltametría cíclica	105
3.3	Estabilidad de los electrodos cerámicos	106
4	Ensayos electroquímicos de oxidación avanzada	107
4.1	Efecto de las condiciones de sinterización sobre la degradación electroquímica del Norfloxacinó	107
4.2	Degradación electroquímica de los diferentes contaminantes emergentes	108
4.2.1	Montaje experimental.....	109
4.3	Determinación de la concentración de los contaminantes emergentes: espectrofotometría UV/Vis	111
4.3.1	Medida de la concentración del Norfloxacinó	112
4.3.2	Medida de la concentración del Atenolol	114
4.3.3	Medida de la concentración del Clorfenvinfos	115
4.4	Determinación del carbono orgánico total	117
4.5	Cromatografía iónica	121
4.6	Determinación de persulfatos.....	122
4.6.2	Determinación del peróxido de hidrógeno	124
4.7	Medidas de toxicidad	126
4.7.1	Bioensayo Microtox®	126
4.7.2	Test de germinación	128

4.8 Cálculo de los parámetros del proceso de electro-oxidación	130
4.8.1 Densidad de corriente y carga eléctrica por unidad de volumen.....	130
4.8.2 Alcance de mineralización y eficiencia de corriente de mineralización	131
5 Referencias.....	134

CAPÍTULO IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....141

1 Introducción	143
2 Caracterización electroquímica y ensayos de estabilidad.....	144
2.1 Obtención del potencial de descarga del oxígeno mediante voltametría.....	144
2.2 Ensayos de vida útil.....	146
3 Estudio voltamétrico en presencia de los contaminantes emergentes	148
3.1 Estudio voltamétrico del Norfloxacin.....	149
3.2 Estudio voltamétrico del Atenolol.....	150
4 Efecto de la temperatura de sinterización de los electrodos sobre los procesos de electro-oxidación.....	152
5 Ensayos de electro-oxidación sobre los diferentes contaminantes emergentes	160
5.1 Estudio de la degradación electroquímica del Norfloxacin .	161
5.2 Degradación electroquímica del Atenolol.....	177
5.3 Degradación electroquímica del Clorfenvinfos.....	194
5.4 Comparación de los resultados obtenidos con los tres contaminantes emergentes	207
6 Influencia de la concentración del electrolito sobre los procesos de electro-oxidación.....	212

7	Efecto de la adición de CuO en el electrodo cerámico de SnO ₂ dopado con antimonio sobre los procesos de electro-oxidación	223
8	Determinación de otros agentes oxidantes generados durante la electrolisis	228
9	Determinación de iones mediante cromatografía iónica	231
10	Análisis de toxicidad.....	234
10.1	Toxicidad de las disoluciones de Norfloxacino.....	234
10.2	Toxicidad de las disoluciones del Atenolol.....	238
10.3	Toxicidad de las disoluciones del Clorfenvinfos.....	241
11	Referencias.....	245
	<u>CAPÍTULO V.CONCLUSIONES</u>	255

Capítulo I

Introducción

1 Situación actual del agua

El agua es un recurso imprescindible para la vida y para el desarrollo económico y social. Está presente en los ecosistemas naturales, y su presencia es clave para el desarrollo de los procesos físicos y biológicos que se dan en la naturaleza. Asimismo, contribuye al desarrollo de un país, ya que es un factor importante para ubicar plantas industriales, zonas urbanas y turísticas y áreas donde llevar a cabo las actividades agrícolas y ganaderas.

A nivel mundial, el sector agrícola ocupa el primer lugar en cuanto al consumo de agua, con un 69% del total, seguido por el sector industrial, el cual representa un 19% y, en último lugar, el municipal, con un porcentaje de consumo del 12% [1]. No obstante, dependiendo del nivel de desarrollo de la zona, la distribución del consumo de agua varía mucho. En la Figura 1. 1 se muestran los porcentajes de consumo de agua por sector de actividad para cada continente según los datos extraídos de AQUASTAT (FAO) [2]. Se comprueba que en las zonas donde hay más países en desarrollo (África y Asia), el empleo del agua se debe mayormente a la agricultura (más del 80%) y, por el contrario, en las zonas donde hay países más desarrollados (América del Norte y Europa), aproximadamente el 50% del consumo de agua está destinado al sector industrial.

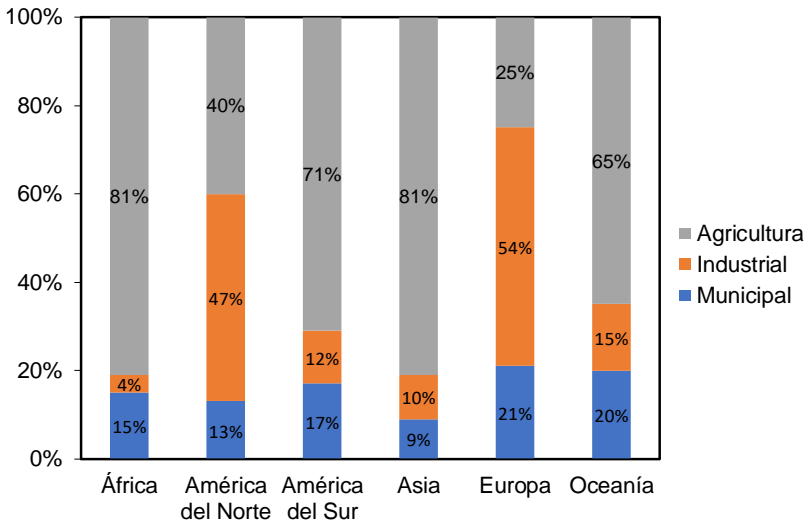


Figura 1. 1 Consumo de agua por sectores según la FAO (AQUASTAT).

A nivel mundial, el promedio de agua total disponible anualmente es de aproximadamente 1390 millones de km³. Solo el 2.5% del total corresponde al agua dulce, lo que supone unos 35 millones de km³, de los cuales, menos del 1% están disponibles para el consumo humano y los ecosistemas (el 70% del agua dulce se encuentra en glaciares, nieve o hielo y el 29% restante, son aguas subterráneas de difícil acceso).

Por otro lado, el consumo de agua actual a nivel mundial ha aumentado 6.3 veces con respecto al que había a principios del siglo XX. Las principales causas son el crecimiento de la población mundial, la cual ha aumentado 3.4 veces desde el año 1900 [3], la rápida industrialización y un requerimiento cada vez mayor por el aumento del nivel de vida. Todo esto conlleva a que en muchas regiones la disponibilidad natural del agua sea crítica.

Existen diferentes formas de definir y medir la escasez de agua y/o el estrés hídrico. Una de ellos es contabilizar el agua disponible per cápita al año [4]. Según los hidrólogos, el umbral a partir del cual se considera que un país padece de estrés hídrico es de 1700 m³ por persona. En las zonas donde el suministro de agua por persona cae por debajo de 1000

m³ sufren de escasez de agua crónica, y de escasez absoluta para valores inferiores a 500 m³.

En la Figura 1. 2 se muestra la distribución de los recursos hídricos en metros cúbicos por habitante a nivel mundial. Como puede observarse en esta figura, existe una distribución irregular de los recursos hídricos disponibles ya que, en lugares como Oceanía, Rusia, EE. UU. o Brasil tienen recursos hídricos de sobra para satisfacer a sus habitantes y, por el contrario, países como Libia, Argelia o Arabia Saudí padecen de escasez absoluta por lo que muchos de sus habitantes carecen de condiciones sanitarias favorables y algunos no tienen acceso a agua potable segura.

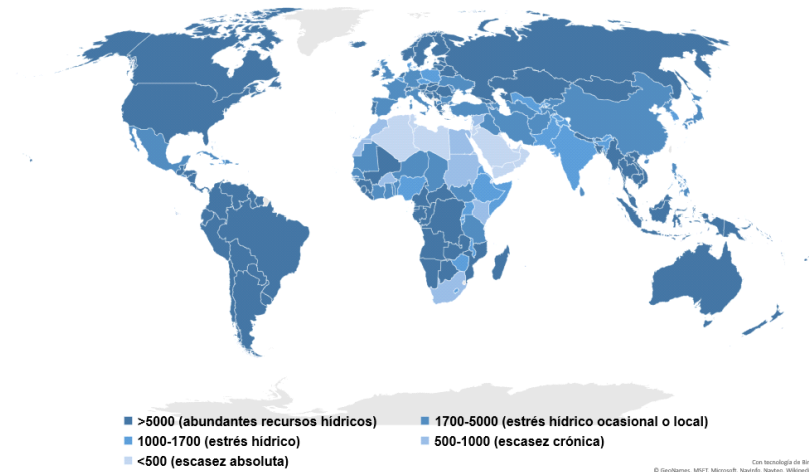


Figura 1. 2 Recursos hídricos totales anuales en metros cúbicos por persona en el periodo 2013-2017 [5].

A la preocupación por el aumento en el consumo del agua y la distribución en la disponibilidad de ésta, hay que añadir el cambio climático [6]. El cambio climático trae consigo un aumento de la temperatura, además de agudizar la frecuencia e intensidad de fenómenos meteorológicos extremos como las tormentas y las sequías. Además, al aumentar la temperatura media global también aumenta la cantidad de agua evaporada.

El problema es aún más grave si se considera la contaminación de los ríos y lagos. La Figura 1. 3 muestra el ciclo de los recursos hídricos disponibles. En algún punto de este ciclo es donde se puede producir la alteración de la calidad del agua.

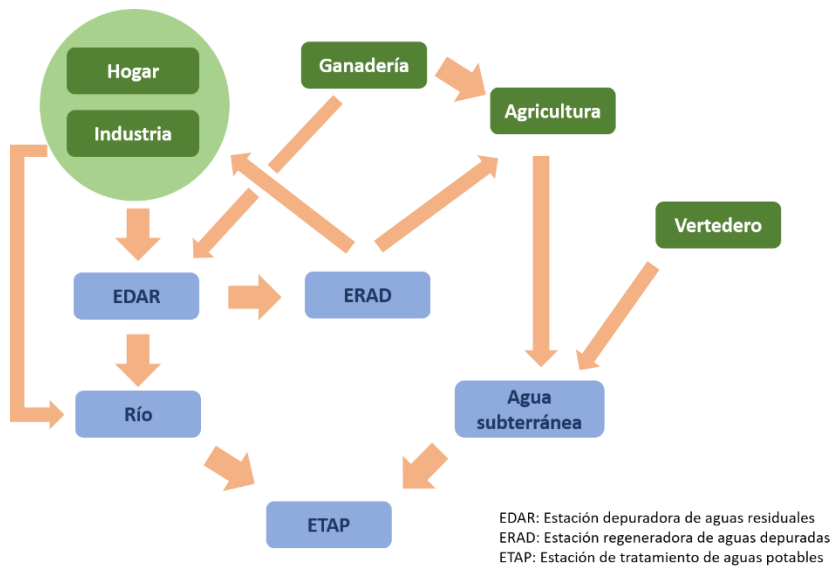


Figura 1. 3 Ciclo de los recursos hídricos disponibles.

Según la Figura 1. 3, la contaminación del agua se genera principalmente debido a vertidos de desechos industriales, aguas residuales urbanas, actividades de ganadería, empleo de herbicidas y pesticidas en los campos de cultivo agrícola y lixiviados de desechos urbanos. El agua contaminada procedente de los lixiviados, de las actividades agrícolas y parte de los residuos generados en los hogares y la industria pasa al medio acuático directamente sin tratar. Las aguas residuales de la ganadería, urbanas e industriales, que pasan a través del alcantarillado, van a parar a una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR). La EDAR es una planta dedicada a la depuración de aguas residuales cuya función principal es reducir la contaminación de estas aguas mediante ciertos tratamientos y procesos para después

devolverlas al medio ambiente o enviarlas a una Estación Regeneradora de Aguas Depuradas (ERAD) y así proceder a su reutilización. Sin embargo, en una EDAR convencional no se alcanza la eliminación total de todos los contaminantes presentes en el agua residual, tales como los compuestos refractarios o los denominados contaminantes emergentes.

2 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CE) son un grupo difuso de contaminantes presentes en las aguas residuales, tanto inorgánicos como especialmente orgánicos, previamente desconocidos o no reconocidos como tal, de los cuales se conocían poco sus posibles efectos en los ecosistemas naturales. Las razones por las cuales no han sido considerados hasta hace poco son porque no podían ser detectados con las técnicas analíticas disponibles en ese momento o porque son compuestos químicos sintetizados recientemente [7].

A continuación, se van a describir los tipos de contaminantes emergentes que más preocupan en la actualidad, ya sea por su consumo elevado; su elevada frecuencia de detección en aguas residuales; o por el riesgo que suponen para los ecosistemas y la salud de las personas.

2.1 Fármacos

Un fármaco es aquella sustancia química purificada que se utiliza para el tratamiento, la cura, la prevención o el diagnóstico de alguna enfermedad o también para inhibir la aparición de un proceso fisiológico no deseado. Los productos farmacéuticos son indispensables para la salud y el bienestar de los humanos. En la Unión Europea se usan alrededor de 3000 sustancias diferentes como medicamentos, por su función antibiótica, antiinflamatoria,

antiepiléptica, o beta bloqueadora, entre otras. También se utilizan mucho en veterinaria como antibióticos y antiinflamatorios [8].

Sin embargo, su creciente utilización ha acabado por suponer una amenaza para la salud humana y los ecosistemas. Los productos farmacéuticos representan un grupo importante de contaminantes emergentes que se encuentran en el agua dulce y costera. La presencia de estos compuestos en el agua se atribuye a su administración en humanos y animales, residuos de la industria farmacéutica, residuos de hospitales, y al desecho inadecuado de los fármacos en los hogares [9].

En un estudio de la UNESCO de 2017 [10], se analizó la eficiencia en la eliminación de 118 fármacos tratados en EDARs convencionales. Se comprobó que solo 9 de los fármacos se conseguían eliminar con una eficacia superior al 95%, y casi la mitad de estos 118 fármacos se eliminaban con valores inferiores al 50%. Además, 58 de los 111 fármacos fueron detectados en los ríos y un 14% de las muestras recogidas en el mar Báltico (de agua, sedimentos y biota) demostraba la existencia de fármacos.

En la Tabla 1. 1 se muestran diferentes fármacos hallados en efluentes de EDARs [11–13]. El principal problema es la habilidad que tienen estos compuestos y/o sus metabolitos en causar efectos toxicológicos sobre los seres vivos a bajas concentraciones [14].

Tabla 1. 1 Productos farmacéuticos encontrados en efluentes de EDARs

Función	Productos farmacéuticos
Analgésicos/Antiinflamatorios	Aspirina Diclofenaco Ibuprofeno Paracetamol Naproxeno
Antibióticos	Amoxicilina Ciprofloxacino Claritromicina Norfloxacino Ofloxacino Trimetoprima
Antiepilépticos	Carbamazepina
Antidepresivos	Venlafaxina
β-bloqueadores	Atenolol Propranolol Metropolol
Reguladores lipídicos	Atorvastatina Benzafibrato Gemfibrozil

2.2 Productos de cuidado e higiene personal

Los productos de cuidado e higiene personal (“Personal care products”, PCPs) junto con los productos farmacéuticos son las dos clases principales de contaminantes emergentes de fuentes urbanas en aguas residuales tratadas o sin tratar [15].

Los PCPs se diferencian de los fármacos en que los primeros son usados principalmente en mejorar la calidad de vida diaria, mientras que los fármacos en prevenir o tratar enfermedades. En este grupo de contaminantes emergentes se incluye las cremas solares, conservantes, desinfectantes, fragancias, repelentes de insectos, cosméticos, suplementos alimenticios, champús, pastas dentífricas, antisépticos, entre otros [16].

El uso extensivo de los PCPs, la eliminación inadecuada de los mismos y el tratamiento ineficiente de las aguas residuales urbanas contribuyen a la contaminación del medio acuático por parte de estos compuestos y sus metabolitos, siendo algunos de ellos persistentes, bioactivos, bioacumulativos y disruptores endocrinos [15].

2.3 Pesticidas

Según la OMS y la FAO, en el *Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas* del 2014 [17], un pesticida o plaguicida es “cualquier sustancia o mezcla de sustancias con ingredientes químicos o biológicos destinados a repeler, destruir o controlar cualquier plaga o a regular el crecimiento de las plantas”. Cuando se habla de plaga, se entiende como cualquier organismo vivo (animales, plantas o microorganismos) que provoque daño o pérdidas económicas, o que propague alguna enfermedad. Una clasificación de estos compuestos puede ser por el tipo de plaga que controlan, siendo los más importantes: herbicidas, fungicidas, insecticidas, bactericidas y acaricidas [18].

También pueden clasificarse en función de la familia química a la que pertenezcan. Las más importantes son: organofosforados, organoclorados, carbamatos y triazinas. La mayoría de los insecticidas utilizados en el pasado contenían moléculas organocloradas, y se está prohibiendo el uso de estos compuestos debido a su elevada toxicidad y persistencia, no solo en suelos sino también en tejidos humanos. Actualmente estos compuestos están siendo reemplazados por moléculas organofosforadas, las cuales son más selectivas y menos persistentes [19]. Los carbamatos presentan las mismas características que los organofosforados, pero con una toxicidad menor. Por último, las triazinas son principalmente utilizadas como herbicidas.

Actualmente se conocen alrededor de 16 millones de pesticidas diferentes y cada año se sintetizan, aproximadamente, 250.000 nuevos compuestos [20]. Debido a su uso indiscriminado y persistencia en el medio ambiente, representan un elevado peligro

para la salud de las personas, la flora y fauna, y el medio ambiente [18,21].

2.4 Nanomateriales

En los últimos 10 años ha aparecido una nueva clase de contaminantes emergentes: los nanomateriales. La ISO (International Organization for Standardization) define el término nanomaterial como “un material con cualquiera de sus dimensiones externas en la *nanoescala* o con una estructura interna o estructura superficial en la *nanoescala*” [22]. Al reducir la escala macroscópica a la escala nanométrica, los materiales pueden presentar propiedades magnéticas, eléctricas, mecánicas, ópticas o termodinámicas muy diferentes. Los nanomateriales se pueden presentar de forma natural, como la brisa marina o las cenizas procedentes de un volcán, o como un producto manufacturado.

El rango de productos de estos materiales es muy amplio y tiene aplicaciones en diferentes sectores. En la Tabla 1. 2 se muestran diferentes ejemplos de aplicaciones industriales de la nanotecnología [23–25].

Tabla 1. 2 Sectores y ejemplos de aplicaciones de los nanomateriales

Sector	Aplicaciones
Industria de la automoción	Recubrimientos transparentes anti-condensación de vapor de agua Recubrimientos de superficies para aumentar la resistencia
Industria de la energía	Baterías de litio más duraderas y con menores tiempos de recarga Células solares flexibles
Industria médica y farmacéutica	Aumentar la solubilidad de medicamentos Implantes
Industria electrónica	Mejora en el almacenamiento de datos. Memorias MRAM Superlentes
Industria de la construcción	Aislamientos térmicos Superficies antibacterianas
Industria aeroespacial	Plásticos conductores eléctricos Recubrimientos para componentes sometidos a altas temperaturas de operación
Industria textil	Tejidos ignífugos Tejidos protectores a la radiación solar

Debido a su diminuto tamaño, estos materiales pueden pasar a través de las membranas biológicas, introduciéndose en los organismos vivos, y presentando una actividad biológica asociada a su nanoestructura.

2.5 Hormonas

Las hormonas son sustancias químicas naturales (segregadas por glándulas del sistema endocrino) o sintéticas que equilibran las funciones biológicas del cuerpo, tal como el metabolismo, crecimiento, sexualidad, entre otros. Entre las más usadas se encuentran el estradiol y la progesterona en las píldoras anticonceptivas, la tiroxina en el tratamiento para el hipotiroidismo, los corticoides para enfermedades autoinmunes, trastornos respiratorios severos y ciertos cuadros alérgicos, y la insulina para el tratamiento de la diabetes.

Debido a sus amplias aplicaciones, estos compuestos aparecen en el medio acuático [26,27]. El problema de la presencia en el medio ambiente de muchos de ellos es que actúan como disruptores endocrinos alterando el metabolismo de los animales que estén en contacto con ellos [28,29].

2.6 Retardantes de llama bromados

Los retardantes de llama bromados (“Bromited Flame retardants”, BFRs) son compuestos organobromados que se añaden a una gran variedad de productos de consumo o comerciales (ordenadores, dispositivos electrónicos, muebles, textiles, material eléctrico, etc.) para mejorar su resistencia al fuego. A continuación, en la Tabla 1. 3 se presentan algunos ejemplos de BFRs y sus aplicaciones como retardantes de llama [30–32].

Tabla 1. 3 Ejemplos de BFRs y sus usos

BFR	Retardantes de llama en:
2,4,6-Tribromofenol (TBP)	Poliésteres termoplásticos, epoxisresinas, poliestireno y ABS
Decabromodifeniletano (DBDPE)	Tuberías de agua y ABS
Bis(2-etilhexil) tetrabromoftalato (BEH-TEBP)	Producción del policloruro de vinilo (PVC) y neopreno
Tetrabromo Ftalato anhídrido (TEBP-Anh)	Poliésteres de la industria del papel y textil

A pesar de las ventajas que conlleva que un material sea ignífugo, existe la preocupación debida a su presencia generalizada en el medio ambiente, ya que algunos BFRs son muy lipofílicos, se pueden bioacumular en la sangre, en la leche materna y en tejidos grasos de los animales y del hombre, y se sabe que pueden afectar al desarrollo del sistema nervioso y causar desajustes hormonales. Existen estudios que confirman la presencia de estos compuestos en la atmósfera [33], en el suelo [34] y en el medio acuático [32].

2.7 Detergentes

El Reglamento del Parlamento Europeo 648/2004 define como detergente a “toda sustancia o preparado que contenga jabón u otros tensioactivos y que se utilice en procesos de lavado y limpieza. Los detergentes podrán adoptar cualquier forma (líquido, polvos, pasta, barra, pastilla, formas moldeadas, etc.) y ser comercializados para uso doméstico, institucional o industrial”. Estos compuestos representan el producto de limpieza más usado a escala mundial [35].

El principal agente tensioactivo que se usa en los detergentes es un derivado del alquilbencensulfonato [36,37]. Dependiendo del tipo de ramificaciones que tenga el detergente será un contaminante

persistente (cadena ramificada) o un contaminante biodegradable (cadena lineal).

Para aumentar la eficacia de limpieza y disminuir el coste de muchos de los detergentes sintéticos se añaden fosfatos a su composición. Estos compuestos no son tóxicos, pero cuando llegan al medio acuático actúan como portadores de nutrientes para las algas, acelerando el proceso de eutrofización de las aguas de lagos y ríos [38].

Pero los detergentes también tienen en su composición otros compuestos preocupantes para el medio ambiente, además del tipo de tensioactivo y los fosfatos, como son los blanqueadores, perfumes, etc. [35].

2.8 Drogas ilícitas

Las drogas ilícitas son aquellas sustancias cuyo consumo está prohibido por ley. Sin embargo, el consumo de este tipo de drogas ha ido en aumento en los últimos años, comprometiendo cada día más a los jóvenes en edades cada vez más tempranas [39].

Una vez consumidas estas drogas, son excretadas por la orina pasando a las aguas residuales. Debido a la baja efectividad de eliminación de estos compuestos en las EDARs tradicionales, se han detectado trazas en ríos de anfetamina, cocaína y su metabolito benzoilecgonina [40,41].

En la presente Tesis Doctoral se han seleccionado tres contaminantes emergentes: el Norfloxacin (NOR), un antibiótico de la familia de las fluoroquinolonas; el Atenolol (ATL), un fármaco perteneciente a los β -bloqueadores; y, por último, el Clorfenvinfos, un insecticida organofosforado. Las propiedades de estos compuestos orgánicos se detallan al final de este capítulo.

3 Legislación

3.1 Normativa en la Unión Europea

A partir de la Directiva 2000/60/CE [42] del Parlamento Europeo y del Consejo (Directiva Marco del Agua, DMA) el agua pasa de considerarse un bien comercial a un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal. El objeto de esta Directiva es establecer un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas que prevenga todo deterioro adicional y proteja y mejore el estado de los ecosistemas acuáticos; promueva un uso sostenible del agua; garantice la reducción progresiva de la contaminación del agua subterránea y evite nuevas contaminaciones; y contribuya a paliar los efectos de las inundaciones y sequías. Una propuesta que presenta la Comisión para cumplir con el objetivo de esta Directiva es redactar una lista de sustancias prioritarias que presenten un riesgo significativo para el medio acuático, donde se establezca un orden prioritario entre las sustancias que son objeto de medidas, basándose en el riesgo existente. En la Decisión 2455/2001/CE [43], se establece la primera lista que cuenta con 33 sustancias prioritarias, cuya lista debe ser revisada por la Comisión cada 4 años.

Posteriormente la DMA queda modificada por la Directiva 2008/105/CE [44] estableciendo normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y otros contaminantes. De acuerdo con el artículo 16, apartado 4 de la DMA, en esta Directiva se presenta una lista de 11 sustancias sometidas a revisión para su posible identificación como sustancias prioritarias o como sustancias peligrosas prioritarias.

La Directiva vigente en política de aguas con número 2013/39/UE [45] modifica las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE aumentando la lista de sustancias prioritarias de 33 hasta 45.

Por último, en las Decisiones de ejecución 2015/495 (derogada) [46] y 2018/840 (vigente) [47] se establece una lista de sustancias a efectos de su seguimiento a nivel europeo conforme con la Directiva 2008/105/CE.

3.2 Normativa a nivel estatal

La transposición de la DMA en España se realiza parcialmente a partir del Real Decreto 606/2003 [48], por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, y mediante la Ley 62/2003 [49] de medidas fiscales, administrativas y de orden social que incluye, en su artículo 129, la modificación del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por Real Decreto Legislativo 1/2001 [50] por la que se incorpora al derecho español la Directiva 2000/60/CE [42], estableciendo un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Con objeto del cumplimiento de la DMA, el estado aprueba en el 2007 una serie de Reales Decretos: el RD 125/2007 [51], donde se fija el ámbito territorial de las demarcaciones hidrográficas; el RD 907/2007 [52], por el que se aprueba el Reglamento de la Planificación Hidrográfica; y el RD 508/2007 [53], por el que se regula el suministro de información, aumentando así el número de contaminantes o sustancias sobre los que hay que proporcionar información. En este último RD, para los vertidos al agua se contemplan 89 sustancias, entre las cuales se contemplan todas las sustancias prioritarias del Anexo X de la Directiva Marco del Agua.

Los aspectos contenidos en la Directiva 2008/105/CE [44] del Parlamento Europeo y del Consejo quedan transpuestos en la legislación española mediante el Real Decreto 60/2011 [54].

Por último, en el 2015 entra en vigor el RD 817/2015 [55], por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad. Este Real Decreto

transpone la Directiva vigente 2013/39/UE [45] y deroga el RD 60/2011.

4 Tratamientos en una estación depuradora de aguas residuales

Una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) es una planta dedicada a la depuración de aguas residuales cuya función básica es recoger las aguas de una población o industria, reducir la contaminación mediante ciertos tratamientos y procesos, y devolverla a un cauce receptor como un río, embalse, mar, etc., o incluso, para su posterior reutilización siguiendo la normativa del Real Decreto 1620/2007.

Las operaciones de tratamientos en una EDAR dependen de la procedencia del agua residual (urbana o industrial), el caudal a tratar, la calidad del agua bruta (contenido en sólidos, grasas, arenas, etc.), espacio físico de las instalaciones, destino del agua tratada, climatología de la zona, etc. De forma general, los tratamientos se agrupan en cuatro grupos: pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario.

4.1 Pretratamiento

El objetivo de este tratamiento es proteger el resto de los equipos de la EDAR de obstrucciones o abrasiones, eliminando los sólidos de mayor tamaño (ramas, piedras, bolsas, grava...) y sustancias como aceites y grasas.

Entre las operaciones de pretratamiento más comunes se encuentran: el desbaste, con rejillas y tamices; desarenado y la eliminación de aceites y grasas.

4.2 Tratamiento primario

El objetivo del tratamiento primario es la eliminación de los sólidos en suspensión. Existen dos tipos de tratamientos: tratamientos físicos, en los cuales el proceso de separación se debe a las propiedades de tamaño y densidad de las partículas, y tratamientos fisicoquímicos, donde se añade un compuesto químico para mejorar la separación de las partículas o preparar el agua para los tratamientos secundarios.

4.3 Tratamiento secundario

El propósito principal del tratamiento secundario o biológico es transformar la materia orgánica del agua residual en materia celular, gases, energía y agua gracias a la acción de microorganismos. Los requisitos que debe cumplir el agua residual para que se pueda aplicar este tratamiento son: biodegradabilidad del contaminante, presencia de nutrientes, pH apropiado para los microorganismos y ausencia de sustancias tóxicas.

En este tipo de tratamiento se encuentran: los fangos activos, lechos bacterianos, contactores biológicos rotativos, el lagunaje y el filtro verde.

Una vez llegados a este punto, en la mayoría de las EDARs convencionales, se considera que el agua ya está depurada y es devuelta al medio ambiente. El problema es que se ha demostrado la presencia de contaminantes emergentes en los efluentes de estas EDARs, ya que no han sido eliminados del agua y son nocivos para el medio ambiente y la salud de las personas [56–58]. Para la eliminación de estos compuestos es necesario incorporar a la planta depuradora el tratamiento terciario.

4.4 Tratamiento terciario

La finalidad de los tratamientos terciarios es eliminar la carga orgánica residual y aquellas otras sustancias contaminantes que no han sido eliminadas en los tratamientos secundarios.

Los procesos más estudiados para la eliminación de los contaminantes emergentes son: adsorción, tratamientos con membranas y oxidación avanzada.

4.4.1 Adsorción

El proceso de adsorción consiste en la fijación de moléculas orgánicas presentes en el agua residual en la superficie de un sólido, llamado adsorbente. Por ello, se necesita que el adsorbente presente una superficie específica elevada. El adsorbente más utilizado para este tratamiento es el carbón activo. El carbón activo presenta una gran capacidad de adsorción de un amplio rango de contaminantes, entre los que se incluyen compuestos aromáticos, hidrocarburos, detergentes, pesticidas, tintes solubles, disolventes clorados, fenoles y derivados de grupos hidroxilos [59].

El inconveniente de este proceso es la cantidad necesaria en carbón activo y el agotamiento de su capacidad de adsorción, siendo necesario su regeneración y/o reposición, lo que aumenta el coste del proceso. Además de esto, hay que tener en cuenta que el contaminante no se elimina, solo cambia de fase.

4.4.2 Tratamientos con membranas

El principio de funcionamiento de este tratamiento se basa en que la membrana actúa como un filtro semiespecífico que deja pasar el agua (permeado), mientras que, en este caso, los contaminantes

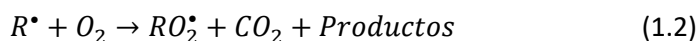
emergentes quedan retenidos (concentrado). Para que este proceso tenga lugar, existen diferentes métodos como es la aplicación de una presión elevada, gradientes de concentración a ambos lados de la membrana o el suministro de un potencial eléctrico.

En función del tamaño de partícula retenida, la filtración por membranas se puede dividir en microfiltración (MF, con un tamaño de poro de 0.1-10 μm), ultrafiltración (UF, 500-100000 Da), nanofiltración (NF, 100-500 Da) y ósmosis inversa (OI, hasta 100 Da) [60]. La MF y la UF actúan por el principio de separación física, quedando retenidas totalmente las partículas de mayor tamaño que el diámetro de poro. En cambio, las técnicas de NF y OI no actúan según el principio de porosidad, si no que la separación ocurre por difusión a través de la membrana siendo requerida una mayor presión.

Esta tecnología presenta varios inconvenientes como es el ensuciamiento y saturación de las membranas, aunque el mayor problema es que durante este proceso se genera un concentrado del contaminante, por lo que debe gestionarse como residuo.

4.4.3 Oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con un potencial de oxidación muy elevado (2.80 V). Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos, principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces, generándose radicales orgánicos libres ($\text{R}\cdot$) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes:



Las principales ventajas que presentan estas técnicas respecto a las anteriores son que el contaminante se elimina, es decir, ni se concentra ni cambia de fase; generalmente no genera lodos y los reactivos utilizados como oxidantes se descomponen en productos inocuos, por lo que entra en la categoría de tecnología limpia [61].

Entre los POAs más utilizados para la eliminación de contaminantes emergentes se encuentra la ozonización, la fotocatalisis, la radiación UV y los procesos Fenton/Fotofenton [62–64]. Recientemente, el método de oxidación por vía electroquímica para la eliminación de contaminantes tóxicos y/o refractarios, está siendo el centro de atención de numerosas investigaciones [65,66]. Este método es muy eficaz en la eliminación de contaminantes de las aguas residuales, incluso para bajas concentraciones de los mismos, y además no requiere de la adición de productos químicos, por lo que es relativamente barato en comparación con otros métodos.

5 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada

La aplicación de procesos electroquímicos para la eliminación de contaminantes emergentes y compuestos refractarios en el agua residual radica en las reacciones de oxidación que tienen lugar en el ánodo. La oxidación de estos contaminantes puede ocurrir por dos vías: oxidación directa y oxidación indirecta. En la Figura 1. 4 se muestra un esquema de dichas vías.

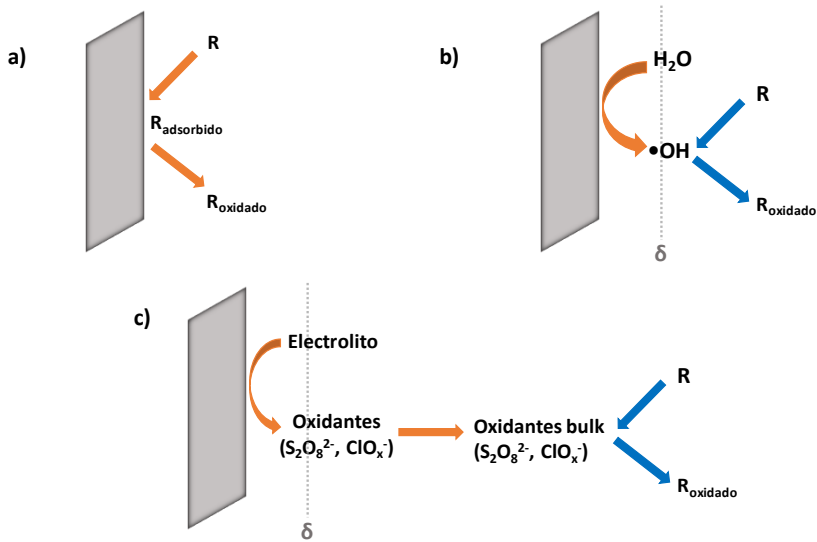
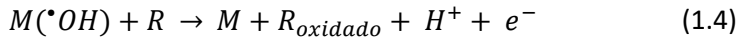
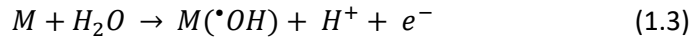


Figura 1. 4. Esquema del proceso electroquímico para la eliminación de contaminantes emergentes (R) por a) oxidación directa; b) oxidación indirecta por $\bullet\text{OH}$ procedentes de la oxidación del agua; y, c) oxidación indirecta por oxidantes inorgánicos procedentes de la oxidación de sales presentes en el electrolito.

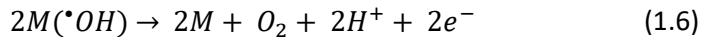
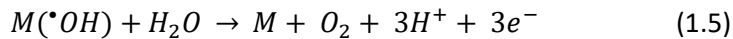
La oxidación directa (Figura 1. 4a) ocurre directamente en la superficie anódica. El mecanismo llevado a cabo es la transferencia de electrones, los cuales son capaces de oxidar contaminantes a potenciales menores que el potencial de la reacción de evolución del oxígeno. Para que se dé esta oxidación se requiere previamente la adsorción del contaminante a la superficie anódica. Cuando se aplican potenciales más bajos al de la oxidación del agua, la superficie anódica es susceptible al “envenenamiento”, debido a la adsorción del contaminante, dando como resultado una inhibición del proceso de oxidación.

La oxidación indirecta se basa en la generación de especies con elevado poder de oxidación, principalmente los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Ecuación 1.3), en la superficie anódica (Figura 1. 4b). Estos radicales hidroxilo oxidan la materia de manera indiscriminada y son capaces de degradar compuestos altamente persistentes [67]

(Ecuación 1.4). La corta vida de estos oxidantes, del orden de nanosegundos [68], hace que no estén presentes en el agua tratada.



Donde M es la superficie anódica, M(\cdot OH) son los radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie anódica, R y R_{oxidado} es el contaminante en su forma inicial y oxidado, respectivamente. Sin embargo, también se pueden dar otras reacciones no deseadas que consumen estos radicales, y favorecen la formación de oxígeno:



El hecho de que los radicales hidroxilo reaccionen con los compuestos orgánicos o, por el contrario, se forme O₂ dependerá del material anódico.

La oxidación indirecta también puede llevarse a cabo a partir de otras especies oxidantes, como son los iones persulfato, los percloratos o los percarbonatos [69–71], generadas a partir de la oxidación en la superficie anódica de las sales inorgánicas presentes en el electrolito soporte (Figura 1. 4c). Al contrario de lo que ocurre con los radicales hidroxilo, estos iones pasan al seno de la disolución, debido a su mayor tiempo de vida. Por tanto, esta oxidación no solo tiene lugar en las proximidades de la superficie del electrodo, como ocurre con los \cdot OH, sino también en el seno de la disolución.

5.1 Mecanismos cinéticos en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada por vía indirecta

La eliminación de los contaminantes emergentes mediante los procesos electroquímicos de oxidación avanzada de manera indirecta se debe fundamentalmente a los radicales $\cdot\text{OH}$, a pesar de la influencia de otras especies oxidantes. En este sentido, y asumiendo que la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del electrodo es despreciable, en este apartado se describen los posibles mecanismos cinéticos que pueden tener lugar durante la degradación electroquímica de los contaminantes emergentes.

El proceso de oxidación se puede dividir en tres etapas principales tal como se muestra en la Figura 1. 5: la generación electroquímica de radicales $\cdot\text{OH}$ a partir de la oxidación del agua (1); el transporte del contaminante R desde la disolución hasta las proximidades del electrodo (2); y la oxidación del compuesto orgánico mediante los radicales $\cdot\text{OH}$ (3). Teniendo en cuenta la elevada reactividad de los radicales $\cdot\text{OH}$ y su corto periodo de vida, se supondrá que la reacción entre los radicales $\cdot\text{OH}$ y R se produce en las proximidades del electrodo.

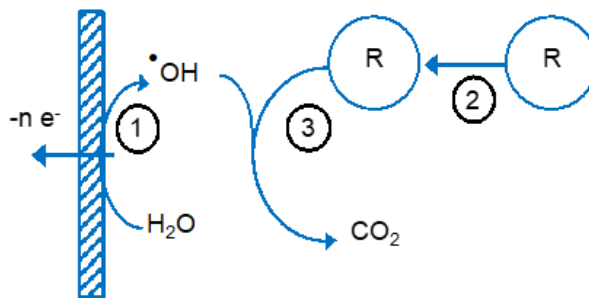


Figura 1. 5. Etapas principales en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada por vía indirecta.

Cada una de estas etapas se lleva a cabo a una velocidad, y la etapa más lenta determinará la velocidad global del proceso. Así, la velocidad de generación electroquímica de los radicales $\bullet\text{OH}$ en la superficie del electrodo será proporcional a la intensidad de corriente aplicada:

$$r_{(\bullet\text{OH})} = V \frac{d[\bullet\text{OH}]}{dt} = \frac{I\phi}{nF} \text{ (mol s}^{-1}\text{)} \quad (1.7)$$

donde $r_{(\bullet\text{OH})}$ es la velocidad de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ en la superficie del electrodo en mol s^{-1} , V es el volumen de reacción en m^3 , I es la intensidad de corriente aplicada en A , ϕ es el rendimiento eléctrico con respecto a la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, n es el número de electrones que participan en la reacción de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ (1 según se muestra en la Ecuación 1.3) y F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{eq}^{-1}$). Para una densidad de corriente de trabajo constante, se considerará que la velocidad de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ es constante [72,73].

La velocidad de transferencia de materia de los contaminantes desde el seno de la disolución hasta las proximidades del electrodo donde se produce la reacción de éstos con los radicales $\bullet\text{OH}$ formados vendrá dada por la siguiente expresión:

$$N_{(R)} = k_m A_e ([R] - [R]_e) \text{ (mol s}^{-1}\text{)} \quad (1.8)$$

Donde $N_{(R)}$ es la velocidad de transferencia de materia, en mol s^{-1} , del compuesto R desde la disolución hasta las proximidades del electrodo, k_m es el coeficiente de transferencia de materia en m s^{-1} , A_e es la superficie del electrodo en m^2 , $[R]$ es la concentración de contaminante en la disolución, y $[R]_e$ la concentración de contaminante en las proximidades del electrodo donde se produce la reacción con los radicales $\bullet\text{OH}$, ambas en mol m^{-3} . En la expresión anterior se asume que la reacción entre los radicales $\bullet\text{OH}$ y el

contaminante R es lo suficientemente rápida como para considerar que la superficie de transferencia de materia es la superficie del electrodo. Esto es debido a la elevada reactividad y al corto periodo de vida de los radicales $\bullet\text{OH}$.

Finalmente, la velocidad de reacción entre los radicales $\bullet\text{OH}$ y el contaminante R (Ecuación 1.4) vendrá dada por:

$$r_{(R)} = V \frac{d[R]}{dt} = -k [\bullet\text{OH}][R] (\text{mol s}^{-1}) \quad (1.9)$$

donde $r_{(R)}$ es la velocidad de la reacción química homogénea entre los radicales $\bullet\text{OH}$ y el contaminante R, en mol s^{-1} y k es el coeficiente cinético de la reacción. Si se considera que para una intensidad de corriente de trabajo la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ es constante [72,73], la expresión anterior se puede escribir como:

$$r_{(R)} = V \frac{d[R]}{dt} = -k'[R] (\text{mol s}^{-1}) \quad (1.10)$$

donde k' es el pseudo-coeficiente cinético de dicha reacción, expresado en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$.

Cuando la etapa limitante del proceso es la velocidad de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ en la superficie anódica, lo que ocurrirá para intensidades de corriente muy bajas, el proceso está controlado por la transferencia de carga [74]. Todos los $\bullet\text{OH}$ reaccionan con R, ya que no hay limitación de la transferencia de materia de R y la velocidad de reacción es muy rápida. Por tanto, la velocidad de eliminación del contaminante emergente es independiente de su concentración inicial [75]:

$$r_{(R)} = V \frac{d[R]}{dt} = -V \frac{d[\bullet\text{OH}]}{dt} = -\frac{I\phi}{nF} \quad (1.11)$$

Para una intensidad de corriente de trabajo constante:

$$\frac{d[R]}{dt} = -\frac{I\phi}{nFV} = -k_0 \quad (1.12)$$

Es decir, para intensidades de corriente de operación bajas, cuando la etapa limitante es la velocidad de generación electroquímica de radicales $\cdot\text{OH}$, el proceso global se comporta como si tuviera lugar una reacción de pseudo-cero orden, con un coeficiente cinético, k_0 que es proporcional a la intensidad de corriente de operación, tal como se muestra en la Ecuación 1.12.

La integración de la Ecuación 1.12 proporciona la evolución de la concentración de R con el tiempo:

$$[R]_t = [R]_0 - k_0 \cdot t \quad (1.13)$$

donde $[R]_0$ y $[R]_t$ son la concentración de contaminante emergente inicial y para un tiempo determinado, respectivamente. Es decir, para bajas intensidades de trabajo, la concentración de R disminuirá de forma lineal con el tiempo hasta que finalice el proceso, o hasta que la concentración de R sea lo suficientemente baja como para que limite la transferencia de materia.

Cuando la etapa limitante del proceso global es la transferencia de materia de R desde el seno de la disolución hasta las proximidades de la superficie anódica, donde reacciona rápidamente con los radicales $\cdot\text{OH}$, se puede considerar que $[R]_e = 0$, es decir, la concentración de contaminante en las proximidades del electrodo es cero, porque conforme llega a éste reacciona con los radicales $\cdot\text{OH}$, y la velocidad de reacción de R coincide con la velocidad de transferencia de materia:

$$r_{(R)} = V \frac{d[R]}{dt} = -k_m A_e [R] \quad (1.14)$$

O:

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_m a_e [R] \quad (1.15)$$

donde a_e es la superficie específica de electrodo, cociente entre la superficie del electrodo, A_e , y el volumen del reactor, V . Según la Ecuación 1.15 cuando la etapa limitante es la transferencia de materia el proceso se comporta como si la cinética fuera de primer orden, con un coeficiente cinético equivalente a $k_m a_e$. La integración de la Ecuación 1.15 proporciona la evolución de la concentración de R con el tiempo:

$$[R]_t = [R]_0 e^{-k_m a_e t} \quad (1.16)$$

Por tanto, cuando la etapa limitante del proceso es la transferencia de materia de R desde la disolución hasta las proximidades del electrodo, su concentración disminuirá de forma exponencial con el tiempo a una velocidad que será mayor cuanto mayor sea el coeficiente de transferencia de materia y/o la superficie específica del electrodo.

Por último, cuando la etapa que limita el proceso es la reacción de oxidación del contaminante emergente mediante los radicales $\cdot\text{OH}$, la velocidad de degradación de R viene dada por la Ecuación 1.10, que puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{d[R]}{dt} = -k'_1[R](mol\ s^{-1}) \quad (1.17)$$

La expresión anterior es similar a la de una cinética de primer orden, donde k'_1 es el coeficiente cinético de pseudo-primer orden:

$$k'_1 = \frac{k[{}^{\bullet}OH]}{V} \quad (1.18)$$

La integración de la Ecuación 1.17 proporciona la evolución de la concentración de R con el tiempo:

$$[R]_t = [R]_0 e^{-k'_1 t} \quad (1.19)$$

Por tanto, cuando la etapa limitante del proceso es la reacción entre los radicales ${}^{\bullet}OH$ y R, la concentración de R disminuye de forma exponencial con el tiempo y lo hará más rápidamente cuanto mayor sea k'_1 , es decir, cuanto mayor sea el coeficiente cinético de la reacción entre los radicales ${}^{\bullet}OH$ y R, cuanto mayor sea la concentración de radicales ${}^{\bullet}OH$, y cuanto menor sea el volumen de reacción.

Como puede comprobarse de lo expuesto anteriormente, cuando la etapa limitante del proceso es la transferencia de materia o la cinética de la reacción química entre los radicales ${}^{\bullet}OH$ y R, la evolución de la concentración de R con el tiempo es similar, tal como puede comprobarse al comparar las Ecuaciones 1.16 y 1.19. Estas situaciones se producirán cuando la intensidad de corriente de operación es lo suficientemente elevada como para que la etapa limitante no sea la generación electroquímica de radicales ${}^{\bullet}OH$. La diferenciación de los dos mecanismos podría realizarse en base al efecto de los parámetros de operación sobre k_m y k'_1 . Para un volumen de reacción y una

superficie de electrodo constantes, si la etapa limitante es la transferencia de materia, el aumento del caudal de electrolito, o una mejora de las condiciones hidrodinámicas traerían consigo un aumento de k_m y, por tanto, un aumento de la velocidad de degradación. Pero si la etapa limitante es la reacción química entre los radicales $\cdot\text{OH}$ y R, cabe esperar que las condiciones hidrodinámicas no influyan en la velocidad de degradación de R, que solo debería aumentar con la intensidad de corriente aplicada, ya que al aumentar la intensidad aumenta la generación de $\cdot\text{OH}$ y por tanto k'_1 .

5.2 Influencia del material anódico

La reacción de oxidación de los contaminantes emergentes con los radicales $\cdot\text{OH}$ electrogenerados (Ecuación 1.4) compite con la reacción de estos radicales hacia la producción de oxígeno (Ecuaciones 1.5 y 1.6). La actividad de los radicales $\cdot\text{OH}$ está vinculada a su interacción con el material anódico, por lo tanto, tal y como ya se ha comentado anteriormente, su actividad depende del material anódico utilizado. Generalmente, cuanto más débil es la interacción entre M y los radicales $\cdot\text{OH}$, menor es la actividad electroquímica hacia el oxígeno y mayor hacia la oxidación del contaminante. En la Tabla 1. 4 se muestra una clasificación de diferentes materiales anódicos de acuerdo con su poder de oxidación en medio ácido [76]. En esta tabla se observa que los ánodos que presentan mayor poder de oxidación corresponden con los que presentan una interacción M- $\cdot\text{OH}$ más débil. Por el contrario, los que tienen un menor poder de oxidación presentan fuertes interacciones entre la superficie anódica y los radicales $\cdot\text{OH}$ dando como resultado una alta actividad electroquímica para la reacción de evolución de oxígeno (ánodo de baja sobretensión) y una baja reactividad química para la oxidación orgánica.

Tabla 1. 4. Poder de oxidación de diferentes materiales anódicos en medio ácido [76].

Electrodo	Potencial de Oxidación (V)	Sobrepotencial de la evolución del O ₂ (V)	Entalpía de Adsorción del M- [•] OH	Poder de oxidación del ánodo
RuO ₂ -TiO ₂	1.4-1.7	0.18	↑	↓
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
Si/BDD	2.2-2.6	1.3		

Por todo esto, los electrodos anódicos utilizados en los procesos de electro-oxidación se pueden clasificar en dos tipos: ánodos activos e inactivos (Figura 1. 6). Los ánodos activos (tales como el grafito, óxidos de metales nobles o el Pt) son los que presentan una fuerte interacción entre los radicales hidroxilo y el ánodo, por lo que los radicales [•]OH son quimisorbidos sobre la superficie anódica y oxidados a átomos de oxígeno quedando unidos covalentemente al ánodo, limitando su superficie. Por el contrario, en los ánodos inactivos, como el electrodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés), los óxidos de titanio no-estequiométricos o los dióxidos de estaño y plomo, los [•]OH están fisisorbidos sobre la superficie, pero sin formar enlaces covalentes con ella. Esto se debe a la baja interacción entre ambos, resultando en un elevado sobrepotencial hacia la formación del O₂, tal y como se ha comentado anteriormente.

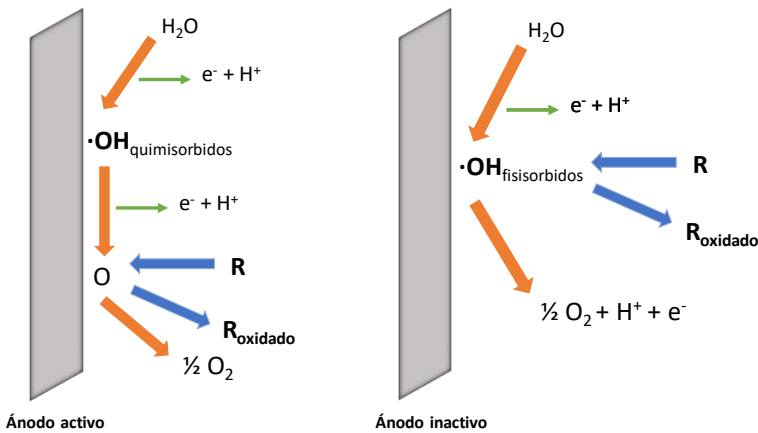


Figura 1. 6 Esquema de la electro-oxidación para el ánodo activo y el inactivo.

Los ánodos activos solo son capaces de oxidar moléculas orgánicas sencillas como los ácidos carboxílicos de cadena corta [76,77]. En cambio, la elevada producción de los radicales $\cdot\text{OH}$ “no selectivos” en los ánodos no-activos y el elevado poder oxidante de éstos hace que este tipo de ánodo sea capaz de oxidar completamente compuestos complejos a CO_2 .

Actualmente, los electrodos de diamante dopados con boro (BDD) [76] son muy utilizados a escala de laboratorio y planta piloto. Estos electrodos presentan una serie de ventajas respecto a otros: elevado sobrepotencial para el oxígeno, por lo que se considera un ánodo no-activo capaz de generar una elevada cantidad de $\cdot\text{OH}$ que presentan un elevado poder oxidante; estabilidad como ánodo debida a la hibridación sp^3 de los átomos de carbono; y una amplia ventana de potencial de trabajo. Sin embargo, los electrodos de BDD no son viables a escala industrial ya que suponen un elevado coste y la necesidad de encontrar un sustrato adecuado a esta escala. Este sustrato debe presentar baja actividad electroquímica, elevada conductividad, bajo coste y alta resistencia [77].

Los electrodos basados en dióxido de estaño dopados con antimonio también han sido ampliamente utilizados para tratar diferentes contaminantes emergentes debido a sus numerosas ventajas, tales

como elevado sobrepotencial hacia la evolución del oxígeno, excelente rendimiento electro-catalítico, coste efectivo y fácil preparación [78]. Sin embargo, su mayor inconveniente es la baja estabilidad bajo polarización anódica lo que limita sus aplicaciones [79].

Otra alternativa son los electrodos cerámicos en presencia de óxidos metálicos. Estos electrodos prometedores presentan una serie de ventajas como un bajo precio, elevada superficie activa debido a su porosidad, elevada estabilidad química y, además, un proceso de fabricación relativamente fácil. El electrodo cerámico más estudiado es el Ebonex[®], cuya composición principalmente es Ti_4O_7 (un óxido no-estequiométrico de titanio). Estos electrodos muestran una buena conductividad (mayor que la del grafito) y un elevado sobrepotencial hacia el O_2 [80]. Este electrodo se comporta como un electrodo no-activo y, aunque produce menos radicales hidroxilo que el BDD, éstos son más reactivos [81]. El principal inconveniente que presenta este ánodo es el cambio en la composición de su superficie hacia óxidos estequiométricos cuando se somete a polarización anódica, empeorando como material anódico ya que estos óxidos estequiométricos no son conductores [82,83].

En la presente Tesis Doctoral se va a estudiar el comportamiento de nuevos electrodos cerámicos que incorporan en la matriz dióxido de estaño dopado con antimonio, intentando así, solventar el problema que presentan los electrodos de SnO_2 a la polarización anódica [84,85] y adicionando las ventajas que presenta el material cerámico, como son la elevada superficie activa y su bajo coste.

6 Contaminantes seleccionados para el estudio de la degradación electroquímica

El estudio del comportamiento electroquímico de estos nuevos electrodos se realiza sobre tres contaminantes emergentes pertenecientes a dos grandes grupos: dos fármacos (el Norfloxacin y el Atenolol) y un pesticida (el Clorfenvinfos). A continuación, se van a describir las propiedades de cada uno de ellos.

6.1 Norfloxacin

Las fluoroquinolonas son compuestos químicos ampliamente utilizados como antibióticos debido a su actividad bactericida para el tratamiento de infecciones. Su nombre se debe a que son quinolonas con un átomo de flúor en la posición C6 [86]. El Norfloxacin (NOR), ácido 1-etil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihidroquinolina-3-carboxílico (Figura 1. 7), fue la primera fluoroquinolona en ser comercializada [87]. Las propiedades de este compuesto se muestran en la Tabla 1. 5. Se usa principalmente para el tratamiento de infecciones urinarias, gastrointestinales y respiratorias, tanto en humanos como en animales [87].

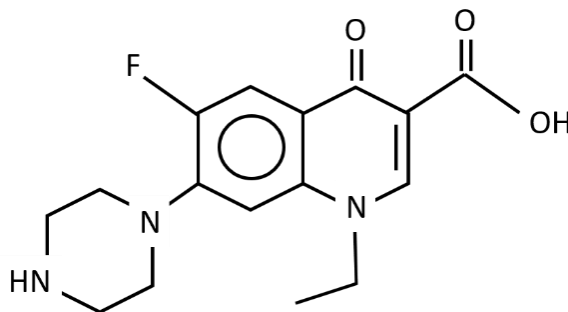


Figura 1. 7. Estructura química del Norfloxacin.

Tabla 1. 5. Propiedades del Norfloxacinó [87].

	Norfloxacinó (C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃)
Grupo terapéutico	antibiótico
Peso molecular	319.331 g/mol
Solubilidad en agua a 25 °C	0.28 mg/mL
pK _a [88]	6.3/8.38 ^a
Log K _{ow}	0.46
Log D [89]	-0.65

^a A pH<6.3 se protona el nitrógeno de la amina terciaria piperacínica; entre pH 6.3-8.38 tiene lugar la forma zwitteriónica y para pH>9 la molécula pierde el protón.

El uso excesivo de este compuesto conlleva a que éste se encuentre en las aguas residuales, siendo los hospitales, las industrias farmacéuticas y las zonas urbanas los principales puntos de descarga. Además, debido a que presenta un bajo coeficiente de distribución de n-octanol/agua (log D), este compuesto es altamente hidrofílico y su eliminación de aguas residuales presenta una mayor dificultad en comparación con otros compuestos [90]. Algunos autores [91] han estudiado el parámetro log D a diferentes valores de pH, demostrando que para todo el rango de pH, el Log D del NOR es inferior a 1, lo que indica su dificultad de eliminación mediante los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, y su facilidad para la posterior introducción en el medio ambiente [63,92]. La presencia de estos compuestos en el medio ambiente puede suponer efectos adversos, como el desarrollo de bacterias inmunes a los antibióticos, toxicidad directa en los microorganismos presentes en el agua y su presencia en la cadena alimenticia, así como, en el agua potable [93,94].

En los últimos años, diversos autores han estudiado la degradación de esta fluoroquinolona por diferentes métodos como por la acción de bacterias [95]; ozonización [64,96]; Fenton y Electro-Fenton [62,63]; fotocátalisis [93,97] y oxidación electroquímica [98–100]. Este último método da resultados muy prometedores en cuanto a la eliminación del NOR. Por todo esto, este CE ha sido elegido para evaluar la eficiencia de los electrodos cerámicos utilizados en la presente tesis.

6.2 Atenolol

La estructura química del atenolol (ATL) se muestra en la Figura 1. 8. Como puede observarse, esta molécula contiene dos sitios reactivos: el anillo aromático y el grupo amino. El primer grupo no depende del pH, por el contrario, el grupo amino sí. El ATL es muy hidrofílico y soluble en agua como puede observarse en la Tabla 1. 6, donde se muestran las principales propiedades de este fármaco.

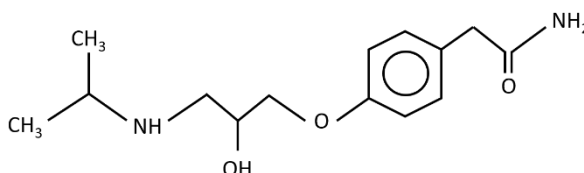


Figura 1. 8. Estructura química del Atenolol.

Tabla 1. 6. Propiedades del Atenolol [101].

	Atenolol (C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃)
Grupo terapéutico	β-bloqueador
Peso molecular	266.34 g/mol
Solubilidad en agua a 25 °C	0.3 mg/ml
pK _a	9.6
logK _{ow}	0.16
Estabilidad en agua	Estable durante 40 días a 5-25 °C

El ATL es un fármaco perteneciente al grupo de los β-bloqueadores utilizado para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares tales como la hipertensión, enfermedades coronarias, arritmias, e infarto del miocardio después de un suceso agudo. En los pacientes es expulsado por la orina.

El principal inconveniente de su uso es la baja eliminación de este compuesto en las EDARs convencionales [102]. Para ello, se han encontrado en la literatura varios estudios en los que se han llevado a cabo diferentes técnicas para su eliminación del agua residual, como la adsorción de carbón activo [103,104]; la ozonización [105]; la fotocatalisis [106–109]; el Foto-Fenton [110]; y, la electro-oxidación [111,112].

6.3 Clorfenvinfos

El aumento tan rápido de la población mundial en este último siglo ha provocado el uso de sustancias químicas tanto en la agricultura como en la ganadería con el objetivo de contrarrestar la creciente demanda de alimentos, entre estas sustancias se encuentran los pesticidas organofosforados [113]. El uso indiscriminado de estos compuestos puede provocar la contaminación del agua debido a la falta de tecnologías capaces de eliminarlos [114].

El Clorfenvinfos (CVP), cuya nomenclatura según la IUPAC es 2-cloro-1(2,4-diclorofenil) vinil dietil fosfato (Figura 1. 9), es un insecticida organofosforado empleado contra plagas de insectos ectoparásitos en el ganado, plagas domésticas, y contra insectos del suelo y del follaje en cultivos agrícolas y hortícolas [115]. Este insecticida es de origen artificial, por lo que no se genera de forma natural en el medio ambiente. En la Tabla 1. 7 se muestran sus propiedades físico-químicas.

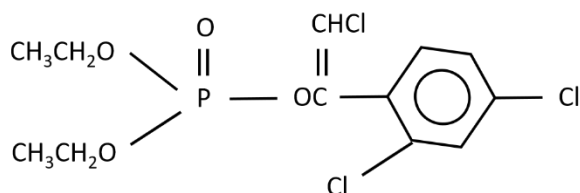


Figura 1. 9. Estructura química del Clorfenvinfos.

Tabla 1. 7. Propiedades del Clorfenvinfos [114,116].

	Clorfenvinfos (C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P)
Tipo de pesticida	Insecticida organofosforado
Peso molecular	359.57 g/mol
Solubilidad en agua a 25 °C	125 mg/l
Densidad a 25 °C	1.5272 g/l
logK _{ow}	3.85
Punto de fusión (°C)	-19 a -23 °C

El primer producto comercial en incluir este compuesto fue Dermaton® en Estados Unidos en 1963 para uso veterinario. También ha sido vendido con otros nombres comerciales como Birlane®, Sapercon®, Steladone® y Supona® [115].

Este compuesto es neurotóxico [117]. Actúa como inhibidor de la enzima acetilcolinesterasa, provocando una sobreestimulación de la neurotransmisión colinérgica, produciendo síntomas como aumento de la salivación, sudoración, cambios en la presión arterial y la frecuencia cardíaca, náuseas, diarrea, dolor de cabeza, temblor muscular, llegando a provocar parálisis y consecuentemente la muerte [118]. Debido a su elevada toxicidad, en la Decisión 2455/2001/CE[43] de la Directiva 2000/60/EC [42], este compuesto forma parte de la lista de las 33 sustancias prioritarias. En los Estados Unidos está prohibido su uso desde el año 1991, y es considerada como una sustancia extremadamente peligrosa. En cambio, en otros países como Australia, se ha estado empleando hasta hace pocos años [119]. En Kenia, hace una década, el CVP llegó a ser el acaricida más empleado,

por lo que se llegó a encontrar cantidades elevadas de este compuesto en la leche de vaca [120].

A pesar de estar prohibida su utilización, en estudios muy recientes realizados en España, se ha confirmado la presencia de CVP en abejas melíferas, polen y en su colmena. En esta última matriz se llegó a detectar en el 95% de los casos estudiados [21]. Su presencia provoca que las abejas se desorienten y no puedan llevar a cabo la polinización.

En consecuencia, el uso indiscriminado de este pesticida también conlleva su presencia en aguas residuales [121]. Por tanto, debido a su elevada toxicidad es necesario desarrollar una técnica efectiva para su eliminación en este medio. En los últimos años diversos autores han centrado sus investigaciones en el estudio de su degradación mediante diferentes técnicas como la ozonización [118]; la adsorción [122]; el Fenton y Foto-Fenton [114,123,124]; y, la fotoelectrocatalisis [125].

7 Referencias

- [1] FAO, Datos de extracción de agua por sectores, (2016) 2–3. http://www.fao.org/nr/aquastat%0Ahttp://www.fao.org/nr/water/aquastat/tables/WorldData-Withdrawal_esp.pdf.
- [2] FAO, AQUASTAT, (2016). <http://www.fao.org/aquastat/es/overview/methodology/water-use> (accessed February 28, 2020).
- [3] FAO, AQUASTAT, (2016). http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/indexesp.stm (accessed November 6, 2018).
- [4] M. Falkenmark, C. Widstrand, Population and water resources: a delicate balance, *Popul. Bull.* 47 (1992) 1–36.
- [5] Aquastat, FAO, Recursos hídricos renovables totales per cápita (m³/hab/año),(2018). <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/results.html> (accessed November 8, 2018).
- [6] Ministerio para la Transición Ecológica, Perfil Ambiental de España 2008. Informe basado en indicadores (NIPO 770-09-185-7)., 2008.
- [7] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, A. Hart, Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater, *Sci. Total Environ.* 416(2012) 1–21. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.11.072.
- [8] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.* 76 (2006) 122–159. doi:10.1016/j.aquatox.2005.09.009.
- [9] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere.* 93 (2013) 1268–1287. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [10] UNESCO and HELCOM, Pharmaceuticals in the aquatic environment of the Baltic Sea region, 2017. doi:10.1038/nature01065.

- [11] E. Gracia-Lor, J. V. Sancho, R. Serrano, F. Hernández, Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia, *Chemosphere*. 87 (2012) 453–462. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.12.025.
- [12] I. Quesada, U. Jáuregui, A.-M. Wilhelm, H. Delmas, Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática, *Rev. CENIC Ciencias Biológicas*. 40 (2009) 173–180. doi:02535688.
- [13] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, A. Nikolaou, Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 251–275. doi:10.1007/s00216-010-4300-9.
- [14] A. Pal, K.Y.H. Gin, A.Y.C. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 6062–6069. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.09.026.
- [15] D. Montes-Grajales, M. Fennix-Agudelo, W. Miranda-Castro, Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review, *Sci. Total Environ.* 595 (2017) 601–614. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.286.
- [16] A.J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerg. Contam.* 3 (2017) 1–16. doi:10.1016/j.emcon.2016.12.004.
- [17] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Organización Mundial de la Salud, Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas, 2014. doi:13604S/1/12.14.
- [18] A. Jurado, E. Vázquez-Suñé, J. Carrera, M. López de Alda, E. Pujades, D. Barceló, Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context, *Sci. Total Environ.* 440 (2012) 82–94. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.029.

- [19] Y. Aimer, O. Benali, R. Salghi, L. Latapie, K. Groenen Serrano, Removal of pesticides by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 777–783.
- [20] Y. Patiño, E. Díaz, S. Ordóñez, Microcontaminantes Emergentes En Aguas: Tipos Y Sistemas De Tratamiento Water Micropollutants: Classification and Treatment Technologies, *Av. En Ciencias e Ing.* 5 (2014) 1–20.
- [21] P. Calatayud-Vernich, F. Calatayud, E. Simó, Y. Picó, Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: Assessing beehive exposure, *Environ. Pollut.* 241 (2018) 106–114. doi:10.1016/j.envpol.2018.05.062.
- [22] ISO/TR16196, Nanotechnologies—Compilation and description of sample preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials, 2016.
- [23] CONAMA, GT-13 Oportunidades y retos de los nanomateriales, 2016.
- [24] P. Van Broekhuizen, F. Van Broekhuizen, R. Cornelissen, L. Reijnders, Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 447–462. doi:10.1007/s11051-010-0195-9.
- [25] I.N. de S. e H. en el T. (INSHT), Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales, 2015.
- [26] F.D.L. Leusch, P.A. Neale, C. Arnal, N.H. Aneck-Hahn, P. Balaguer, A. Bruchet, B.I. Escher, M. Esperanza, M. Grimaldi, G. Leroy, M. Scheurer, R. Schlichting, M. Schriks, A. Hebert, Analysis of endocrine activity in drinking water, surface water and treated wastewater from six countries, *Water Res.* 139 (2018) 10–18. doi:10.1016/j.watres.2018.03.056.

- [27] T.P. Rodgers-Gray, S. Jobling, S. Morris, C. Kelly, S. Kirby, A. Janbakhsh, J.E. Harries, M.J. Waldock, J.P. Sumpter, C.R. Tyler, Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1521–1528. doi:10.1021/es991059c.
- [28] L.D. Nghiem, A. Manis, K. Soldenhoff, A.I. Schäfer, Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes, *J. Memb. Sci.* 242 (2004) 37–45. doi:10.1016/j.memsci.2003.12.034.
- [29] A. Roudbari, M. Rezakazemi, Hormones removal from municipal wastewater using ultrasound, *AMB Express.* 8 (2018). doi:10.1186/s13568-018-0621-4.
- [30] M. Ezechiáš, S. Covino, T. Cajthaml, Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 110 (2014) 153–167. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.08.030.
- [31] A. Covaci, S. Harrad, M.A.E. Abdallah, N. Ali, R.J. Law, D. Herzke, C.A. de Wit, Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour, *Environ. Int.* 37 (2011) 532–556. doi:10.1016/j.envint.2010.11.007.
- [32] A.N.A. Heberle, S.W. da Silva, C.R. Klauck, J.Z. Ferreira, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation, *J. Catal.* 351 (2017) 136–145. doi:10.1016/j.jcat.2017.04.011.
- [33] S. Newton, U. Sellström, C.A. De Wit, Emerging flame retardants, PBDEs, and HBCDDs in indoor and outdoor media in Stockholm, Sweden, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 2912–2920. doi:10.1021/es505946e.
- [34] T.J. McGrath, P.D. Morrison, A.S. Ball, B.O. Clarke, Detection of novel brominated flame retardants (NBFRs) in the urban soils of Melbourne, Australia, *Emerg. Contam.* 3 (2017) 23–31. doi:10.1016/j.emcon.2017.01.002.

- [35] M. Giagnorio, A. Amelio, H. Grüttner, A. Tiraferri, Environmental impacts of detergents and benefits of their recovery in the laundering industry, *J. Clean. Prod.* 154 (2017) 593–601. doi:10.1016/j.jclepro.2017.04.012.
- [36] M.J. Scott, M.N. Jones, The biodegradation of surfactants in the environment, *Biochim. Biophys. Acta.* 1508 (2000) 235–251. doi:10.1016/S0304-4157(00)00013-7.
- [37] H.S. Abd El-Gawad, Aquatic environmental monitoring and removal efficiency of detergents, *Water Sci.* 28 (2014) 51–64. doi:10.1016/j.wsj.2014.09.001.
- [38] A.C. Kogawa, B.G. Cernic, L.G.D. do Couto, H.R.N. Salgado, Synthetic detergents: 100 years of history, *Saudi Pharm. J.* 25 (2017) 934–938. doi:10.1016/j.jsps.2017.02.006.
- [39] Observatorio Europeo de las Drogas y las Toxicomanías, *Análisis de las aguas residuales y drogas : un estudio en varias ciudades europeas*, 2018.
- [40] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK, *Water Res.* 42 (2008) 3498–3518. doi:10.1016/j.watres.2008.04.026.
- [41] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2015) 3–27. doi:10.1016/j.watres.2014.08.053.
- [42] Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, *D. Of. Las Comunidades Eur.* L327 (2000) 1–72.
- [43] DECISIÓN No 2455/2001/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 20 de noviembre de 2001. Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE, *D. Of. Las Comunidades Eur.* L331 (2001) 1–5.

- [44] Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas., D. Of. La Unión Eur. L348 (2008) 84–97. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=CELEX%3A32008L0105>.
- [45] Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, D. Of. La Unión Eur. L226 (2013) 1–17.
- [46] Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión de 20 de marzo de 2015 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2000, D. Of. La Unión Eur. L78 (2015) 40–42.
- [47] Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión, de 5 de junio de 2018 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, D. Of. La Unión Eur. L141 (2018) 9–12.
- [48] REAL DECRETO 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, BOE. 135 (2003) 22071–22096.
- [49] Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social, BOE. 313 (2003) 46874–46992.
- [50] REAL DECRETO LEGISLATIVO 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, Boe. 176 (2001) 26791–26817. <https://www.boe.es/boe/dias/2001/07/24/pdfs/A26791-26817.pdf>.
- [51] Real Decreto 125/2007, de 2 de febrero, por el que se fija el ámbito territorial de las demarcaciones hidrográficas., BOE. 30 (2007) 5118–5120.

- [52] REAL DECRETO 907/2007, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Planificación Hidrológica., BOE. 162 (2007) 29361–29398.
- [53] REAL DECRETO 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas., BOE. 96 (2007) 17686–17703.
- [54] Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental de la política de aguas., BOE. 19 (2011) 6854–6870. <http://www.boe.es/boe/dias/2011/01/22/pdfs/BOE-A-2011-1139.pdf>.
- [55] Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental., BOE. 219 (2015) 80582–80677.
- [56] M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló, Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain), *Environ. Toxicol. Chem.* 26 (2007) 1553–1562. doi:10.1897/06-495R.1.
- [57] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdígón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res.* 44 (2010) 578–588. doi:10.1016/j.watres.2009.07.004.
- [58] M. Taheran, M. Naghdi, S.K. Brar, M. Verma, R.Y. Surampalli, Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 10 (2018) 122–126. doi:10.1016/j.enmm.2018.05.010.
- [59] A. Rossner, S.A. Snyder, D.R.U. Knappe, Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents, *Water Res.* 43 (2009) 3787–3796. doi:10.1016/j.watres.2009.06.009.
- [60] B. Nicolaisen, Developments in membrane technology for water treatment, *Desalination.* 153 (2002) 355–360.

- [61] J.-E. Forero, O.-P. Ortiz, F. Rios, Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería, *CT&F Ciencia, Tecnol. y Futur.* 3 (2005) 97–109. <http://www.redalyc.org/html/465/46530107/>.
- [62] L.V. de Souza Santos, A.M. Meireles, L.C. Lange, Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂, *J. Environ. Manage.* 154 (2015) 8–12. doi:10.1016/j.jenvman.2015.02.021.
- [63] A. Özcan, A. Atilir Özcan, Y. Demirci, Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment, *Chem. Eng. J.* 304 (2016) 518–526. doi:10.1016/j.cej.2016.06.105.
- [64] W. Chen, X. Li, Z. Pan, S. Ma, L. Li, Synthesis of MnOx/SBA-15 for Norfloxacin degradation by catalytic ozonation, *Sep. Purif. Technol.* 173 (2017) 99–104. doi:10.1016/j.seppur.2016.09.030.
- [65] J.R. Domínguez, T. González, P. Palo, J. Sánchez-Martín, M.A. Rodrigo, C. Sáez, Electrochemical degradation of a real pharmaceutical effluent, *Water. Air. Soil Pollut.* 223 (2012) 2685–2694. doi:10.1007/s11270-011-1059-3.
- [66] S. Garcia-Segura, J.D. Ocon, M.N. Chong, Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 113 (2018) 48–67. doi:10.1016/j.psep.2017.09.014.
- [67] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B, Environ.* 202 (2017) 217–261. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- [68] F.P. Del Greco, F. Kaufman, Lifetime and reactions of OH radicals in discharge-flow systems, *Discuss. Faraday Soc.* 33 (1962) 128–138. doi:10.1039/DF9623300128.

- [69] C. Zhang, X. Du, Z. Zhang, D. Fu, The peculiar roles of sulfate electrolytes in BDD anode cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) E85–E89.
- [70] S. Velazquez-Peña, C. Sáez, P. Cañizares, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, C. Barrera-Díaz, M.A. Rodrigo, Production of oxidants via electrolysis of carbonate solutions with conductive-diamond anodes, *Chem. Eng. J.* 230 (2013) 272–278. doi:10.1016/j.cej.2013.06.078.
- [71] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, Anodic oxidation with doped diamond electrodes: A new advanced oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 103 (2003) 247–261. doi:10.1016/j.jhazmat.2003.07.006.
- [72] E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas, Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide, *Water Res.* 42 (2008) 499–511. doi:10.1016/j.watres.2007.07.046.
- [73] C. Flox, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, P.-L. Cabot, C. Arias, E. Brillas, Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 3685–3692. doi:10.1016/j.electacta.2005.01.015.
- [74] S. Li, D. Bejan, M.S. McDowell, N.J. Bunce, Mixed first and zero order kinetics in the electrooxidation of sulfamethoxazole at a boron-doped diamond (BDD) anode, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 151–159. doi:10.1007/s10800-007-9413-2.
- [75] E. Chatzisyneon, A. Dimou, D. Mantzavinos, A. Katsaounis, Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO₂ anode, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 268–274. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.117.
- [76] C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, 2010.

- [77] B.P. Chaplin, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environ. Sci. Process. Impacts*. 16 (2014) 1182–1203. doi:10.1039/c3em00679d.
- [78] Y. Wang, C. Shen, M. Zhang, B.-T. Zhang, Y.-G. Yu, The electrochemical degradation of ciprofloxacin using a SnO₂-Sb/Ti anode: Influencing factors, reaction pathways and energy demand, *Chem. Eng. J.* 296 (2016) 79–89. doi:10.1016/j.cej.2016.03.093.
- [79] L. Lipp, D. Pletcher, The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes, *Electrochim. Acta*. 42 (1997) 1091–1099.
- [80] S. You, B. Liu, Y. Gao, Y. Wang, C.Y. Tang, Y. Huang, Monolithic Porous Magnéli-phase Ti₄O₇ for Electro-oxidation Treatment of Industrial Wastewater, *Electrochim. Acta*. 214 (2016) 326–335. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.037.
- [81] D. Bejan, E. Guinea, N.J. Bunce, On the nature of the hydroxyl radicals produced at boron-doped diamond and Ebonex[®] anodes, *Electrochim. Acta*. 69 (2012) 275–281. doi:10.1016/j.electacta.2012.02.097.
- [82] D. Bejan, J.D. Malcolm, L. Morrison, N.J. Bunce, Mechanistic investigation of the conductive ceramic Ebonex[®] as an anode material, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 5548–5556. doi:10.1016/j.electacta.2009.04.057.
- [83] H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler, An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 161 (2006) 893–900. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.014.
- [84] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, J.L. Vázquez, Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 5036–5043. doi:10.1021/jp037480b.
- [85] D. Shao, W. Yan, X. Li, H. Yang, H. Xu, A highly stable Ti/TiHx/Sb-SnO₂ anode: Preparation, characterization and application, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 3898–3907. doi:10.1021/ie403768f.

- [86] K.J. Huang, C.X. Xu, W.Z. Xie, Electrochemical behavior of norfloxacin and its determination at poly(methyl red) film coated glassy carbon electrode, *Bull. Korean Chem. Soc.* 29 (2008) 988–992. doi:10.5012/bkcs.2008.29.5.988.
- [87] S.J. PRABODH CHANDER SHARMA, ANKIT SANEJA, Norfloxacin : a Therapeutic Review, *Int. J. Chem. Sci.* 6 (2008) 1702–1713.
- [88] U. Neugebauer, A. Szeghalmi, M. Schmitt, W. Kiefer, J. Popp, U. Holzgrabe, Vibrational spectroscopic characterization of fluoroquinolones, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 61 (2005) 1505–1517. doi:10.1016/j.saa.2004.11.014.
- [89] X. mao Wang, B. Li, T. Zhang, X. yan Li, Performance of nanofiltration membrane in rejecting trace organic compounds: Experiment and model prediction, *Desalination.* 370 (2015) 7–16. doi:10.1016/j.desal.2015.05.010.
- [90] N. Tadkaew, F.I. Hai, J.A. McDonald, S.J. Khan, L.D. Nghiem, Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties, *Water Res.* 45 (2011) 2439–2451. doi:10.1016/j.watres.2011.01.023.
- [91] M.J.M. Wells, Log DOW: Key to understanding and regulating wastewater-derived contaminants, *Environ. Chem.* 3 (2006) 439–449. doi:10.1071/EN06045.
- [92] E. Gracia-Lor, J. V. Sancho, R. Serrano, F. Hernández, Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia, *Chemosphere.* 87 (2012) 453–462. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.12.025.
- [93] M. Chen, W. Chu, Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis, *J. Hazard. Mater.* 219–220 (2012) 183–189. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.03.074.
- [94] X. Van Doorslaer, J. Dewulf, H. Van Langenhove, K. Demeestere, Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants, *Sci. Total Environ.* 500–501 (2014) 250–269. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.075.

- [95] C.L. Amorim, I.S. Moreira, A.S. Maia, M.E. Tiritan, P.M.L. Castro, Biodegradation of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin as single and mixed substrates by *Labrys portucalensis* F11, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2014) 3181–3190. doi:10.1007/s00253-013-5333-8.
- [96] C. Liu, V. Nanaboina, G. V. Korshin, W. Jiang, Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater, *Water Res.* 46 (2012) 5235–5246. doi:10.1016/j.watres.2012.07.005.
- [97] J. Gou, Q. Ma, X. Deng, Y. Cui, H. Zhang, X. Cheng, X. Li, M. Xie, Q. Cheng, Fabrication of Ag₂O/TiO₂-Zeolite composite and its enhanced solar light photocatalytic performance and mechanism for degradation of norfloxacin, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 818–826. doi:10.1016/j.cej.2016.09.089.
- [98] D.A.C. Coledam, J.M. Aquino, B.F. Silva, A.J. Silva, R.C. Rocha-Filho, Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products, *Electrochim. Acta.* 213 (2016) 856–864. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.003.
- [99] S.D. Jojoa-Sierra, J. Silva-Agredo, E. Herrera-Calderon, R.A. Torres-Palma, Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO₂ anodes, *Sci. Total Environ.* 575 (2017) 1228–1238. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.201.
- [100] L. Zhu, B. Santiago-schübel, H. Xiao, H. Hollert, S. Kueppers, Electrochemical oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Mechanism, residual antibacterial activity and toxicity change, *Water Res.* 102 (2016) 52–62. doi:10.1016/j.watres.2016.06.005.
- [101] V. Čaplar, Z. Mikotić-Mihun, H. Hofman, J. Kuftinec, F. Kajfež, Atenolol, *Anal. Profiles Drug Subst.* 13 (1984) 1–25.

- [102] M. Biel-Maeso, R.M. Baena-Nogueras, C. Corada-Fernández, P.A. Lara-Martín, Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain), *Sci. Total Environ.* 612 (2018) 649–659. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.279.
- [103] J.L. Sotelo, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. García, Modeling and Elimination of Atenolol on Granular Activated Carbon in Fixed Bed Column, *Int. J. Environ. Res.* 6 (2012) 961–968.
- [104] B. Dehdashti, M.M. Amin, H. Pourzamani, L. Rafati, M. Mokhtari, Removal of atenolol from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes modified with ozone: kinetic and equilibrium study, *Water Sci. Technol.* 2017 (2018) 636–649. doi:10.2166/wst.2018.105.
- [105] I. Kim, H. Tanaka, Use of Ozone-Based Processes for the Removal of Pharmaceuticals Detected in a Wastewater Treatment Plant, *Water Environ. Res.* 82 (2010) 294–301. doi:10.2175/106143009x12487095236630.
- [106] J. Hu, X. Jing, L. Zhai, J. Guo, K. Lu, L. Mao, BiOCl facilitated photocatalytic degradation of atenolol from water: Reaction kinetics , pathways and products, *Chemosphere.* 220 (2019) 77–85. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.12.085.
- [107] E. Hapeshi, A. Achilleos, M.I. Vasquez, C. Michael, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions, *Water Res.* 44 (2010) 1737–1746. doi:10.1016/j.watres.2009.11.044.
- [108] V. Bhatia, G. Malekshoar, A. Dhir, A.K. Ray, Enhanced photocatalytic degradation of atenolol using graphene TiO₂ composite, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332 (2017) 182–187. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.08.029.

- [109] L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater, *Sol. Energy*. 85 (2011) 1915–1926. doi:10.1016/j.solener.2011.04.031.
- [110] S. Veloutsou, E. Bizani, K. Fytianos, Photo-Fenton decomposition of β -blockers atenolol and metoprolol; study and optimization of system parameters and identification of intermediates, *Chemosphere*. 107 (2014) 180–186. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.12.031.
- [111] I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical degradation of β -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions, *Water Res.* 44 (2010) 3109–3120. doi:10.1016/j.watres.2010.03.005.
- [112] M. Muruganathan, S.S. Latha, G.B. Raju, S. Yoshihara, Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 56–62. doi:10.1016/j.seppur.2011.03.011.
- [113] K.A. Baken, R.M.A. Sjerps, M. Schriks, A.P. van Wezel, Toxicological risk assessment and prioritization of drinking water relevant contaminants of emerging concern, *Environ. Int.* 118 (2018) 293–303. doi:10.1016/j.envint.2018.05.006.
- [114] C. Oliveira, A. Alves, L.M. Madeira, Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 190–199. doi:10.1016/J.CEJ.2013.12.026.
- [115] A.S. Dorsey, S.S. Kueberuwa, Toxicological Profile for Chlorfenvinphos, ATSDR's Toxicol. Profiles. (1997) 220. doi:10.1201/9781420061888_ch148.
- [116] R. Roseth, K. Haarstad, Pesticide runoff from greenhouse production, *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 1373–1381. doi:10.2166/wst.2010.040.

- [117] C.J. Rickwood, T.S. Galloway, Acetylcholinesterase inhibition as a biomarker of adverse effect: A study of *Mytilus edulis* exposed to the priority pollutant chlorfenvinphos, *Aquat. Toxicol.* 67 (2004) 45–56. doi:10.1016/j.aquatox.2003.11.004.
- [118] J.L. Acero, F.J. Real, F. Javier Benitez, A. González, Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes, *Water Res.* 42 (2008) 3198–3206. doi:10.1016/j.watres.2008.03.016.
- [119] B. Szatkowska, M. Kwiatkowska, J. Michałowicz, P. Sicińska, B. Huras, B. Bukowska, Impact of chlorfenvinphos, an organophosphate insecticide on human blood mononuclear cells (in vitro), *Pestic. Biochem. Physiol.* 102 (2012) 175–181. doi:10.1016/J.PESTBP.2012.01.001.
- [120] E.N. Kituyi, S.O. Wandiga, I.O. Jumba, Occurrence of chlorfenvinphos residues in cow's milk sampled at a range of sites in western Kenya, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58 (1997) 969–975. doi:10.1007/s001289900429.
- [121] N. Barco-Bonilla, R. Romero-González, P. Plaza-Bolaños, J.L. Martínez Vidal, A.J. Castro, I. Martín, J.J. Salas, A.G. Frenich, Priority organic compounds in wastewater effluents from the Mediterranean and Atlantic basins of Andalusia (Spain), *Environ. Sci. Process. Impacts.* 15 (2013) 2194–2203. doi:10.1039/c3em00329a.
- [122] R. Rojas, J. Morillo, J. Usero, E. Vanderlinden, H. El Bakouri, Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions, *J. Hydrol.* 520 (2015) 461–472. doi:10.1016/j.jhydrol.2014.10.046.
- [123] A. Ruíz-Delgado, M.A. Roccamante, I. Oller, A. Agüera, S. Malato, Natural chelating agents from olive mill wastewater to enable photo-Fenton-like reactions at natural pH, *Catal. Today.* 328 (2019) 281–285. doi:10.1016/j.cattod.2018.10.051.

- [124] C.F. Gromboni, M.Y. Kamogawa, A.G. Ferreira, J.A. Nóbrega, A.R.A. Nogueira, Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 185 (2007) 32–37. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.05.005.
- [125] G. Roselló-Márquez, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, S. García-Carrión, B. Lucas-Granados, J. García-Antón, Photoelectrocatalyzed degradation of a pesticides mixture solution (chlorfenvinphos and bromacil) by WO_3 nanosheets, *Sci. Total Environ.* 674 (2019) 88–95. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.04.150.

Capítulo II

Objetivo y Estructura

1 Objetivos

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es el estudio del comportamiento electroquímico de electrodos cerámicos basados en dióxido de estaño dopado con antimonio, para su posterior aplicación en la eliminación de compuestos orgánicos refractarios y de contaminantes emergentes mediante oxidación electroquímica.

Para el cumplimiento de este objetivo principal, se han desarrollado estudios experimentales con el fin de cumplir estos objetivos específicos:

- Caracterización electroquímica de los electrodos cerámicos mediante la técnica de voltametría cíclica.
- Medidas de estabilidad a la polarización anódica.
- Estudio de la influencia de las condiciones de sinterización sobre el comportamiento electroquímico de los electrodos cerámicos.
- Estudio de los parámetros que afectan al proceso de degradación de los compuestos orgánicos refractarios y emergentes, como es la concentración del electrolito soporte, la configuración del reactor y la densidad de corriente aplicada.
- Análisis del proceso de degradación electroquímico para cada compuesto orgánico estudiado.
- Medida de la toxicidad de las disoluciones iniciales y finales de los compuestos orgánicos sometidos a degradación electroquímica.
- Comparación de la eficacia entre los electrodos cerámicos con el electrodo comercial BDD.

2 Estructura de la Tesis Doctoral

La presente Tesis Doctoral se ha dividido en cinco capítulos. La Figura 2. 1 muestra de forma esquemática su estructura. El contenido de cada capítulo se resume a continuación:

En el *Capítulo I* se presenta una visión general de la situación actual del agua y la problemática en cuanto a la presencia de contaminantes emergentes en este medio, debido principalmente a la baja eficiencia de su eliminación en las EDARs convencionales. Por ello, se describen varios tratamientos terciarios con el fin de eliminar estos compuestos de las aguas residuales, proponiendo los procesos electroquímicos de oxidación avanzada como una técnica prometedora frente a otras y se explican sus principios básicos. Una vez introducido el marco teórico de la presente Tesis, se comentan los objetivos principales de la misma en el *Capítulo II*.

El *Capítulo III* se divide en dos partes fundamentales. En la primera de ellas, se detallan las características físicas y morfológicas de los materiales anódicos, además del proceso de fabricación de los electrodos cerámicos. En la segunda parte, se describen las técnicas experimentales empleadas para caracterizar y estudiar el comportamiento electroquímico de los materiales anódicos, así como el cálculo de los diferentes parámetros electroquímicos.

Los resultados experimentales y su discusión se presentan en el *Capítulo IV*. Al principio del capítulo se lleva a cabo una caracterización de los nuevos electrodos cerámicos para comprobar si pueden ser utilizados como ánodos en los procesos de electro-oxidación. Una vez comprobado esto, se llevan a cabo ensayos de degradación electroquímica sobre tres contaminantes emergentes diferentes, para así estudiar su viabilidad en diferentes compuestos.

Finalmente, en el *Capítulo V* se resumen las principales conclusiones de la presente Tesis.

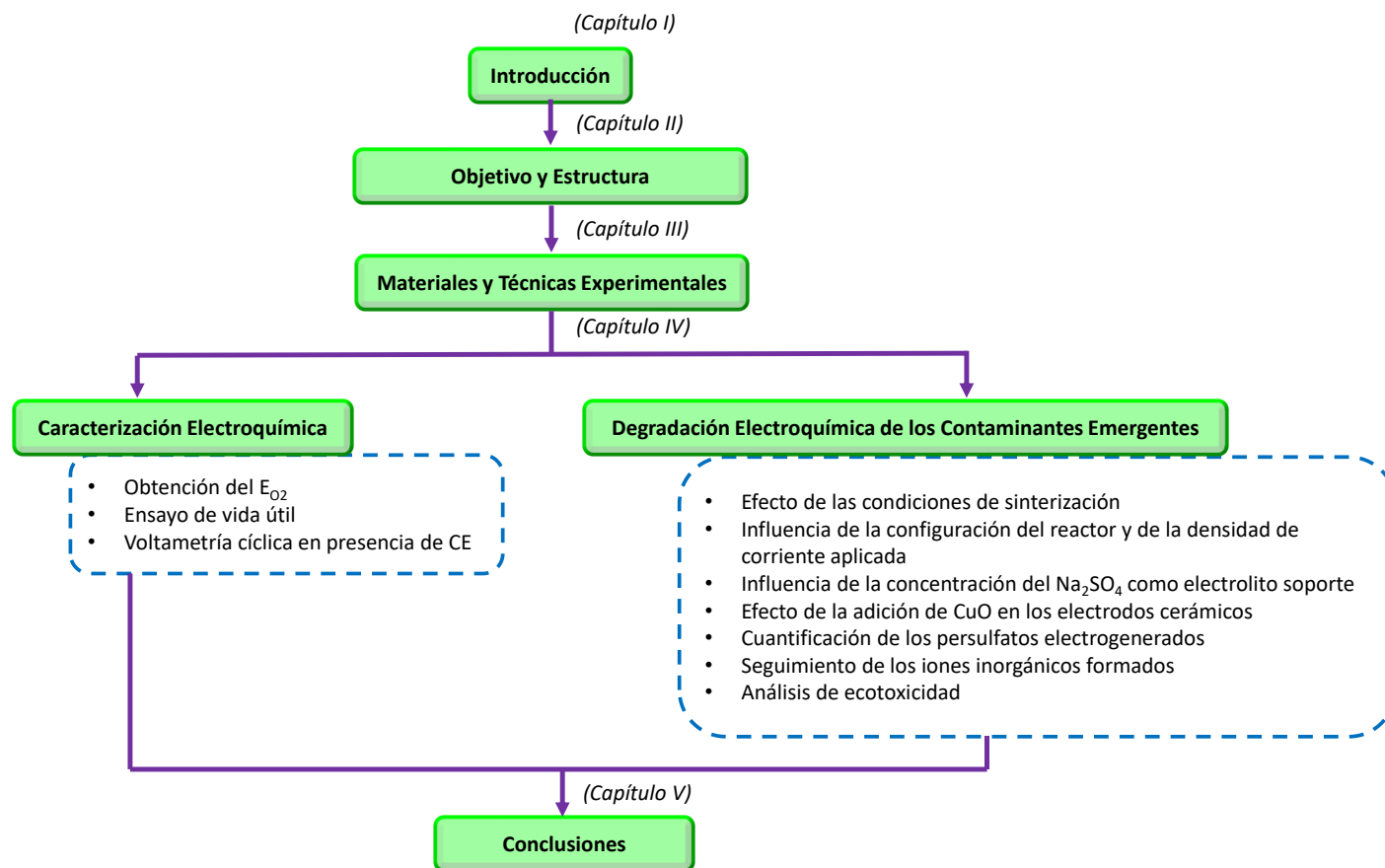


Figura 2. 1. Esquema de la Tesis Doctoral.

Capítulo III

**Materiales y Técnicas
Experimentales**

1 Introducción

En este capítulo se describen las técnicas experimentales empleadas en la presente tesis para caracterizar y estudiar el comportamiento electroquímico de los diferentes materiales de electrodo empleados para la oxidación de contaminantes emergentes.

Al principio de este capítulo se detallan las propiedades de los electrodos utilizados para llevar a cabo los procesos electroquímicos de oxidación avanzada que se estudian en la presente Tesis Doctoral. A continuación, se describe el procedimiento y los materiales necesarios para llevar a cabo la caracterización electroquímica de los electrodos cerámicos, la medida de su estabilidad para ser utilizados como ánodos en procesos de oxidación electroquímica y la comparación de éstos con otros electrodos convencionales, como el electrodo de BDD. Finalmente, se describen los ensayos realizados de degradación electroquímica de diferentes compuestos orgánicos refractarios con los diferentes ánodos.

2 Materiales anódicos

Los electrodos cerámicos empleados en esta Tesis Doctoral se basan en materiales cerámicos de bajo coste cuya composición base es el SnO_2 , debido a sus numerosas ventajas en aplicaciones electroquímicas [1]. El inconveniente del SnO_2 es la baja conductividad que presenta, pero esto se puede solventar mediante la adición de un dopante, como es el Sb_2O_3 . Para comparar la actividad de estos ánodos con otros más convencionales, también se realiza el análisis de un ánodo activo, en concreto un electrodo de platino (Pt), y un ánodo no-activo, como es el electrodo de BDD. A continuación, se describen cada uno de estos electrodos.

2.1 Electrodo de Pt

El electrodo empleado como ánodo activo para la caracterización electroquímica es un electrodo metálico de platino de la marca Crison® con un área activa de 0.94 cm².

2.2 Electrodo BDD₂₅₀₀/Nb

El material empleado en la presente Tesis Doctoral como ánodo inactivo es el electrodo revestido de BDD. La empresa suiza NeoCoat SA es la suministradora de este tipo de electrodo, que contiene una concentración en boro de 2500 ppm. La Tabla 3. 1 resume sus principales características, proporcionadas por el fabricante.

Tabla 3. 1. Principales características del electrodo de BDD (según el fabricante).

Denominación del electrodo	BDD ₂₅₀₀ /Si
Sustrato	Niobio
Tamaño sustrato (mm)	60x20
Forma sustrato	Rectangular
Espesura sustrato (mm)	1
Estructura de la película	Policristalino
Lado del revestimiento	Monopolar
Tipo de revestimiento	BDD
Espesor (μm)	2.5±0.2
Concentración de Boro (ppm)	2500
Ratio del carbono sp ³ /sp ²	~200
Resistividad (mΩ·cm)	15
Uniformidad 100 mm (3σ)	±5 (100 mm)

2.3 Electrodo cerámico EC1

Estos electrodos se han desarrollado en el Instituto Universitario de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I en Castellón. La materia prima utilizada para su síntesis es el dióxido de estaño (SnO_2) y como dopante se emplea el óxido de antimonio (Sb_2O_3). La composición formulada presenta una relación molar $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ de 98/2. A esta composición se le añade un 0,8 % en peso de alcohol polivinílico (PVA) como ligando, resultando un 96.2 % de SnO_2 y 3.8 % de Sb_2O_3 en peso. Las materias primas se mezclan en frascos de alúmina con un molino planetario (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Alemania), a 230 rpm durante una hora utilizando agua como fluido. La suspensión obtenida se seca en un horno a 110 °C durante 24 h. El polvo seco se tamiza a través de una malla de 600 μm y se humedece al 5,2 % (kg de agua / kg de sólido seco). A continuación, mediante prensado en seco con un molde específico en una prensa manual uniaxial de laboratorio (Robima S.A., España), trabajando a 250 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, se obtienen muestras prismáticas de 40×5×5 mm.

Finalmente, las muestras compactas pasan por un proceso de sinterizado, es decir, son sometidas a un tratamiento térmico, con una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de las piezas creando enlaces fuertes entre las partículas. Este proceso tiene lugar en un horno de laboratorio (RHF1600, Carbolite Furnaces, Reino Unido). Se estudian cinco temperaturas máximas de sinterización comprendidas entre 1050 °C y 1250 °C, con un perfil de temperatura común (calentamiento a 15 °C·min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima, cuatro horas a temperatura máxima y enfriamiento).

El color resultante de estos electrodos es un gris azulado (Figura 3. 1), y a medida que la temperatura máxima de sinterización aumenta el color es más oscuro. Esto se debe a la formación progresiva del sólido azul $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [2]. En la Tabla 3. 2 se muestran los valores proporcionados de densidad aparente (D_{ap}), resistividad eléctrica (ρ) y

volumen total de poros (V_{poro}) de cada uno de los electrodos cerámicos sinterizados a las diferentes temperaturas. La determinación de la densidad aparente de las muestras se realiza por inmersión de mercurio (método de Arquímedes). La resistividad eléctrica de las muestras sinterizadas se mide mediante el método de cuatro puntos con un equipo Fluke 743B (Fluke Corporation, EE. UU.). Tanto el volumen total como la distribución del tamaño de poro de las muestras sinterizadas se obtienen por intrusión de mercurio a partir del volumen de mercurio incluido en el electrodo por gramo de electrodo (AutoPore IV 9500, Micromeritics, EE. UU.).

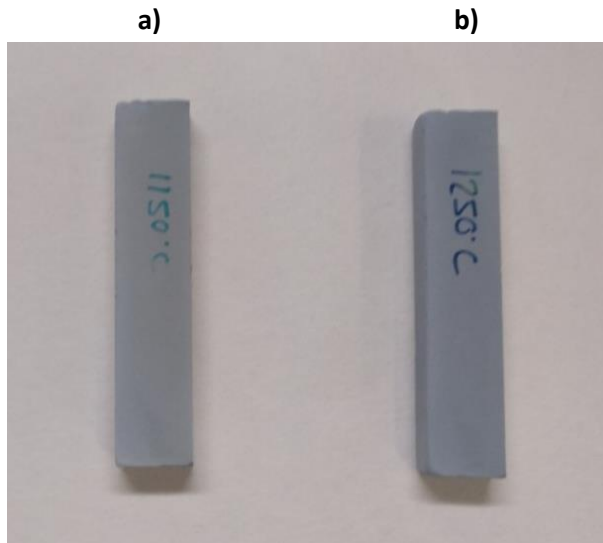


Figura 3. 1. Fotografía de dos electrodos cerámicos EC1 sinterizados a diferentes temperaturas: a) 1150 °C y b) 1250 °C.

Tabla 3. 2 Características de los electrodos cerámicos EC1 en función de la temperatura máxima de sinterización (ND= No hay dato).

T ^a máx. sinterización (°C)	D _{ap} (g·cm ⁻³)	ρ (Ω·cm)	V _{poro} (cm ³ /g)
1050	3.489	0.135	0.136
1100	ND	0.134	ND
1150	3.615	0.042	0.133
1200	3.597	0.039	0.133
1250	3.653	0.041	0.132

En esta tabla se observa que los valores de densidad aparente son muy parecidos para los diferentes electrodos, en cambio, la resistividad eléctrica muestra una disminución con la temperatura de sinterización. Este hecho se debe a la mejora en la difusión del óxido de antimonio [3].

También se observa que el volumen total de poro sufre una ligera disminución a medida que aumenta la temperatura máxima. En cuanto al tamaño medio de poro (Figura 3. 2), el diámetro de poro es mayor cuanto mayor es la temperatura de sinterización.

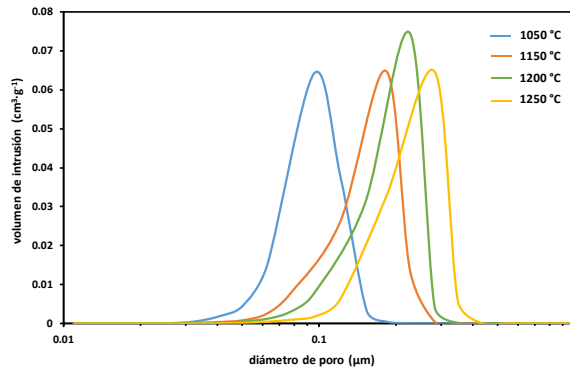


Figura 3. 2 Distribución del tamaño de poro en función de la temperatura máxima de sinterización.

Para analizar la microestructura de los electrodos cerámicos, cada uno de ellos se caracterizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio FEG-SEM (QUANTA 200 F, FEI Co, EE. UU.). Esta técnica se utiliza para producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra utilizando las interacciones electrón-materia, es decir, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Las imágenes del SEM obtenidas a partir de secciones pulidas de las muestras sinterizadas (Figura 3. 3) muestran la desaparición progresiva de las partículas más pequeñas y el crecimiento de las partículas de mayor tamaño conforme aumenta la temperatura máxima de sinterización, de acuerdo con el fenómeno de maduración de Ostwald [4].

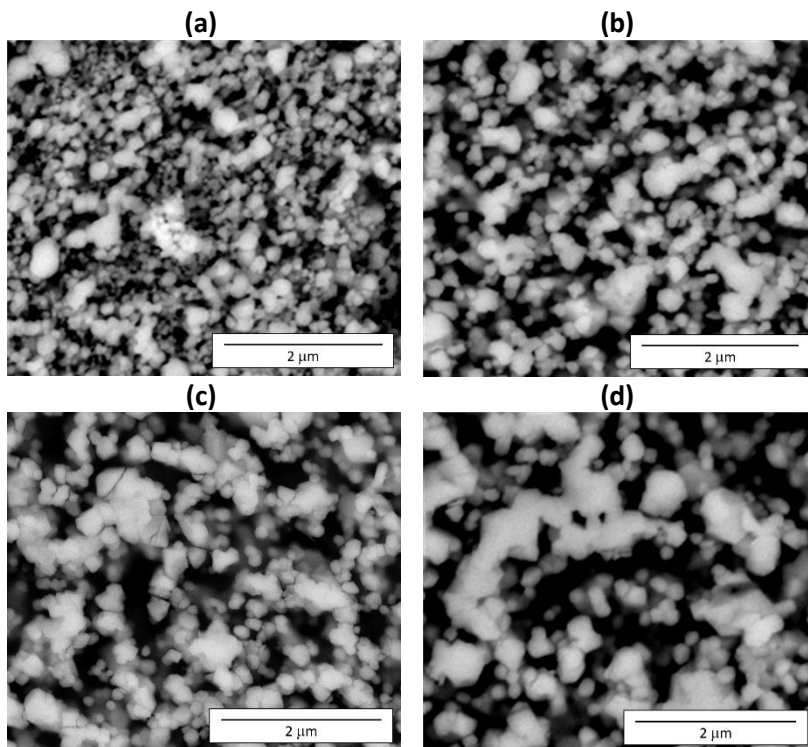


Figura 3. 3 Microestructuras de los electrodos en función de la temperatura máxima de sinterización: (a) 1050 °C; (b) 1150 °C; (c) 1200 °C y (d) 1250 °C.

2.4 Electrodo cerámico EC2

Al igual que los electrodos del apartado anterior, estos electrodos cerámicos se fabricaron en el Instituto Universitario de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I en Castellón. La única diferencia con respecto a los electrodos del apartado anterior es el tamaño y la forma, ya que éstos presentan unas dimensiones de 80x20x5 mm. Las materias primas utilizadas en la fabricación de estos electrodos y la composición (96.2 % de SnO₂, 3.8 % de Sb₂O₃ y 0.8 % de PVA en peso) son las mismas que las de los electrodos del apartado anterior.

El procedimiento seguido desde la preparación de las materias primas hasta el proceso de tamizado es el mismo que en los electrodos cerámicos anteriores. En cambio, para el proceso de prensado se utiliza una prensa automática (Nanetti) que aplica una fuerza de 250 kg·cm⁻² sobre un molde de 80x20 mm.

Finalmente, en el horno se lleva a cabo la sinterización, pero en el caso de estos electrodos la velocidad de calentamiento es de 5 °C·min⁻¹, para evitar tensiones térmicas, y el tiempo de permanencia fue solo de 1 hora para reducir la volatilización del antimonio, ya que se comprobó que podía ocurrir [3]. Para estos electrodos la temperatura máxima de sinterización fue de 1200 °C. En la Tabla 3. 3. se muestran las características de este electrodo cerámico, donde se observa que los valores de densidad aparente, resistividad y volumen del poro son muy similares a los del electrodo cerámico EC1 del apartado anterior obtenido también a 1200 °C (Tabla 3. 2), por lo que aumentar el tamaño de los electrodos y modificar las condiciones de sinterización no afecta a las propiedades de este material anódico.

Tabla 3. 3. Características físicas y morfológicas de los electrodos cerámicos EC2.

Tª máx. sinterización (°C)	D _{ap} (g·cm ⁻³)	ρ (Ω·cm)	V _{poro} (cm ³ /g)
1200	3.533	0.039	0.133

En la Figura 3. 4 se representa el volumen de intrusión de Hg en función del diámetro de poro para este tipo de electrodos. Comparando esta distribución, con la obtenida en los electrodos EC1 para la misma temperatura de sinterización (Figura 3. 2), se comprueba que coinciden a pesar de haber cambiado el tamaño de la muestra y las condiciones de sinterización.

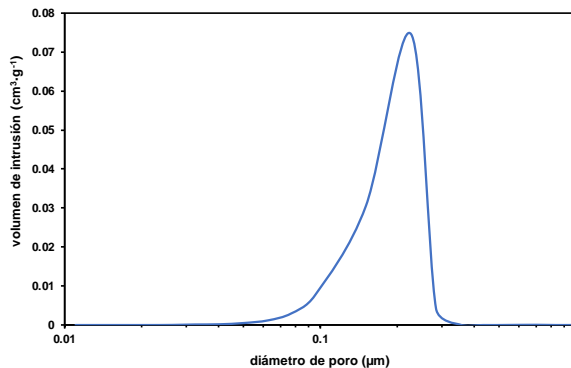


Figura 3. 4 Distribución del tamaño de poro del electrodo cerámico EC2.

2.5 Electrodos cerámicos de CuO

Una de las principales dificultades durante la fabricación de los electrodos cerámicos basados en SnO₂ es su baja capacidad de sinterización. Este problema puede solucionarse mediante la adición de “ayudantes de sinterizado”, como el óxido de cobre o de zinc, entre otros [5,6]. En el presente punto se emplea el óxido de cobre debido a

su bajo coste y su buen rendimiento con los ánodos de SnO₂ [7]. Estos electrodos también fueron producidos en el Instituto Universitario de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I.

Las materias primas utilizadas para la fabricación de estos electrodos fueron el SnO₂, el Sb₂O₃ como dopante y el CuO como ayudante de sinterizado. La composición molar resultante entre estas tres materias primas fue de 97,8, 1,0, 1,2 %, respectivamente. Esta composición molar fue seleccionada después de llevar a cabo un análisis riguroso de sus propiedades físicas y morfológicas [8]. Adicionalmente, a esta composición se le añadió un 0,8 % en peso de PVA como ligando. El método seguido para la obtención de estos electrodos es el mismo que para los electrodos cerámicos anteriores. En la Tabla 3. 4 se indican las propiedades físicas y morfológicas de este tipo de electrodo.

Tabla 3. 4 Características físicas y morfológicas de los electrodos cerámicos basados en SnO₂ junto con CuO.

T ^a máx. sinterización (°C)	D _{ap} (g·cm ⁻³)	ρ (Ω·cm)	V _{poro} (cm ³ /g)
1200	6.696	0.246	0.0002

Como se puede observar en la tabla, este material presenta una densificación elevada, casi el doble que la de los electrodos del apartado anterior, con un volumen de poro prácticamente nulo. La resistividad resulta también modificada, siendo casi 7 veces mayor con la presencia de cobre. La Figura 3. 5 muestra una imagen obtenida en el SEM, en la que se puede observar la microestructura de este material. La adición de CuO provoca un crecimiento del grano, dando lugar a una reducción total de la porosidad.

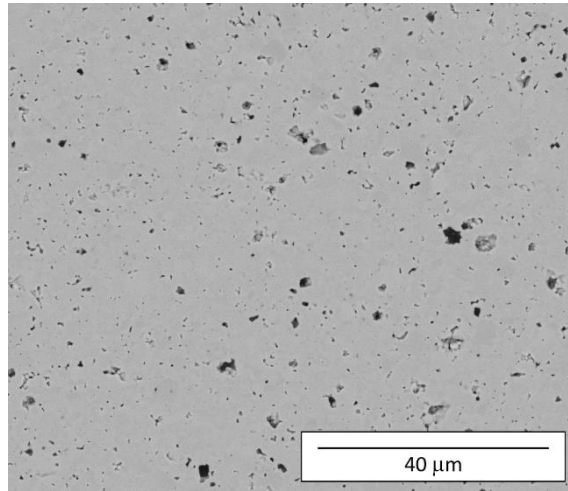


Figura 3. 5 Microestructura de los electrodos cerámicos basados en SnO_2 con 1.2 % molar de CuO .

2.6 Electrodo cerámico de CuO con coque

La adición de CuO a los electrodos cerámicos de SnO_2 dopados con Sb_2O_3 dio lugar a superficies anódicas más densas sin prácticamente poros (Tabla 3. 4) y, por tanto, con menor superficie activa. Para solucionar este problema, la composición de los electrodos basados en CuO se modificó añadiendo un aditivo capaz de generar poros, en concreto el coque [9].

En la sinterización de estos electrodos se mantuvo la relación molar entre SnO_2 , Sb_2O_3 y CuO (97.8, 1.0 y 1.2 % molar, respectivamente), y se añadió 40% en masa de coque. A esta composición, igual que para el resto de los electrodos cerámicos, se le incorpora PVA como ligando al 0.8 % en peso.

El proceso de fabricación de estos electrodos hasta la etapa de prensado es el mismo que en los anteriores. Sin embargo, para permitir la oxidación completa del coque se requiere un ciclo térmico específico antes de la sinterización: se calientan las muestras con una

velocidad de calentamiento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se dejan a esa temperatura durante una hora; a continuación, se repite el proceso desde los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y desde los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un tiempo de contacto de una hora cada vez que se alcanza la temperatura deseada; tras ese tiempo de contacto a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, se calientan de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, se dejan 6 horas en esas condiciones y por último, se dejan enfriar de forma natural hasta la temperatura ambiente.

En la Tabla 3. 5 se muestran las características de estos electrodos. En ella se observa una disminución en la densidad del electrodo y un aumento de más del doble en el volumen de poros con respecto al electrodo cerámico EC2 (Tabla 3. 3). Sin embargo, el parámetro más destacado es la resistividad, ya que es 10000 veces mayor que la del electrodo de SnO_2 con CuO sin coque (Tabla 3. 4).

Tabla 3. 5 Características físicas y morfológicas de los electrodos cerámicos basados en SnO_2 junto con CuO y un 40% coque.

T^{a} máx. sinterización ($^{\circ}\text{C}$)	D_{ap} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	V_{poro} (cm^3/g)
1200	2.199	1060.2	0.302

Por último, en la Figura 3. 6 se observa la distribución del volumen de intrusión del Hg en función del diámetro de poro para este material. Si se compara esta distribución con la obtenida en la Figura 3. 4, se observa que los poros en presencia de coque tienen un diámetro comprendido entre 0.3 y $200\text{ }\mu\text{m}$, mientras que para el electrodo cerámico en ausencia de CuO y coque los poros tienen un diámetro de entre 0.05 y $0.4\text{ }\mu\text{m}$, por ello el volumen total de poro es más del doble. La Figura 3. 7 muestra la microestructura de los electrodos cerámicos basados en SnO_2 junto con CuO y un 40% de coque. A pesar de tener menos aumentos que las imágenes obtenidas por SEM para los otros

materiales (Figuras 3. 3 y 3. 5), se observa una superficie muy irregular causada por la adición de coque.

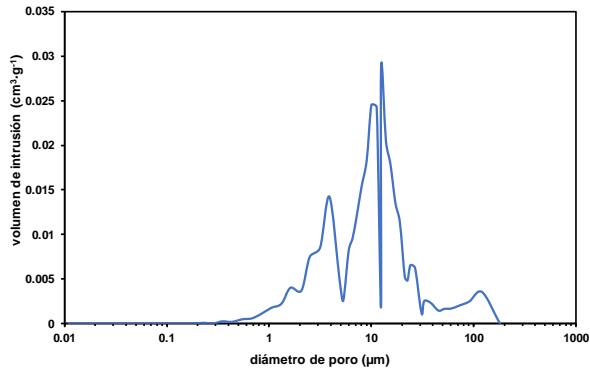


Figura 3. 6 Distribución del tamaño de poro de los electrodos cerámicos basados en SnO₂ junto con CuO y un 40% de coque.

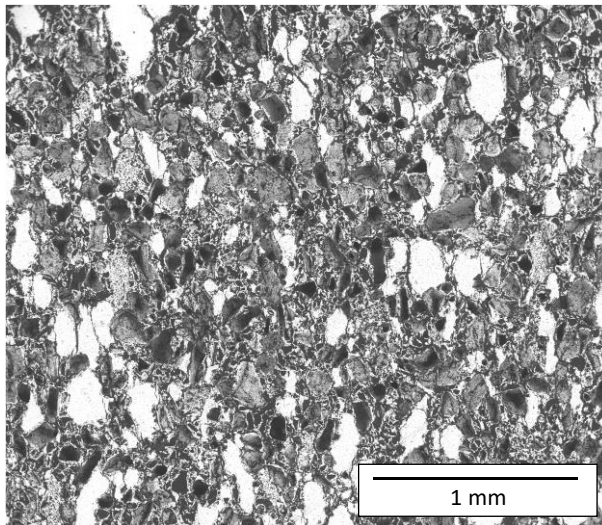


Figura 3. 7. Microestructura de los electrodos cerámicos basados en SnO₂ junto con CuO y un 40% de coque.

3 Caracterización electroquímica de los diferentes materiales

3.1 Voltametría de barrido lineal

Con el objetivo de caracterizar los diferentes materiales anódicos, se han realizado voltamperometrías de barrido lineal. La técnica consiste en realizar un barrido potenciodinámico a una velocidad de barrido baja (en este caso es de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), mientras se registra la densidad de corriente. La curva obtenida de densidad de corriente frente al potencial de electrodo se denomina voltagrama o curva de polarización. Los barridos de potencial se realizaron desde el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) hasta 3 V.

Mediante el análisis del voltagrama obtenido es posible hallar el potencial de descarga del oxígeno, E_{O_2} , el cual indica a partir de qué potencial de electrodo es mayoritaria la producción de oxígeno sobre la superficie anódica. Este parámetro se obtiene a partir de la intersección de la extrapolación lineal de la curva obtenida a los potenciales más anódicos (entre 2 y 3 V) y el eje de abscisas. La Figura 3. 8 muestra cómo determinar el valor de E_{O_2} a partir de un voltagrama obtenido con un electrodo de Pt.

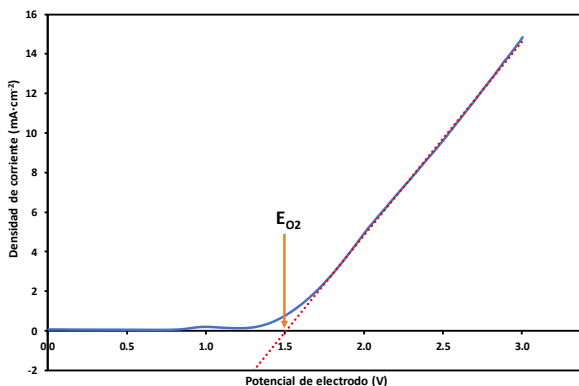


Figura 3. 8 Ejemplo para la obtención del E_{O_2} a partir de un voltamograma obtenido con un electrodo de Pt.

3.1.1 Montaje experimental

La voltamperometría de barrido lineal se ha llevado a cabo en una celda electroquímica con configuración de tres electrodos (Figura 3. 9) en condiciones estáticas a temperatura ambiente. En el centro de la celda se sitúa el electrodo de trabajo (ánodo). A un lado de éste se sitúa el contraelectrodo, el cual es un electrodo de platino (Crison®, 52-67) y al otro lado, en las proximidades de la superficie anódica, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Crison® 52-40; HACH LANGE SPAIN, S.L.U., Barcelona) encapsulado en una disolución de KCl 3M. Los tres electrodos se conectan a un potencióstato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT 302N) controlado con el software NOVA® (Metrohm Autolab B.V.).

En muchos estudios de oxidación electroquímica a escala laboratorio, para aumentar la conductividad iónica del medio se utiliza una sal en elevada concentración, como es el cloruro sódico (NaCl) o el sulfato sódico (Na₂SO₄), que se denomina electrolito soporte [10–13]. El electrolito soporte seleccionado para llevar a cabo la presente tesis es el Na₂SO₄, y en concreto, para la realización del análisis voltamperométrico la concentración utilizada es de 0.014 M.

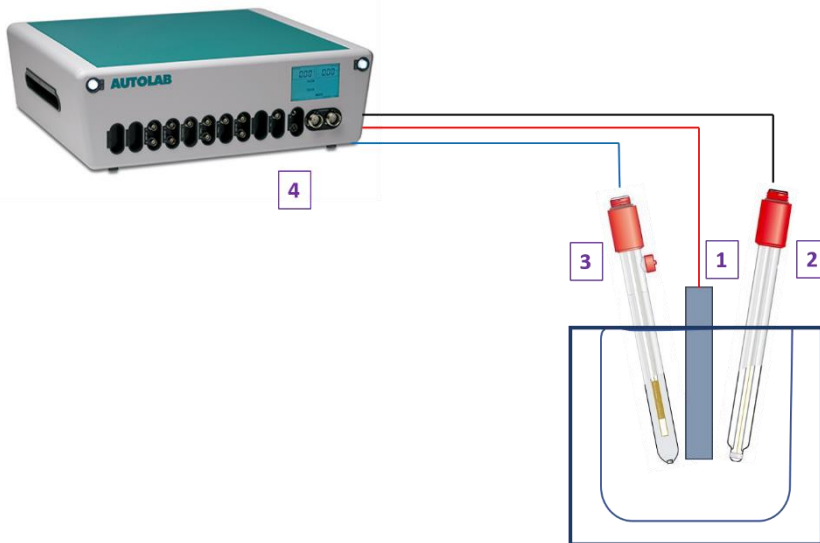


Figura 3. 9 Montaje experimental de la celda electroquímica utilizada para la obtención de barridos potenciodinámicos. Componentes: 1) Electrodo de trabajo: ánodo; 2) Contraelectrodo: cátodo; 3) Electrodo de Referencia; y 4) Potenciostato/Galvanostato.

3.2 Voltametría cíclica

Con el objetivo de estudiar el comportamiento electroquímico de los distintos electrodos durante la oxidación de las disoluciones con los diferentes contaminantes emergentes, también se han realizado voltametrías cíclicas. El principio fundamental de esta técnica es el mismo que la técnica anterior, pero el potencial de electrodo se barre (escanea, modifica) entre dos límites, E_1 y E_2 a una velocidad de barrido conocida. Al alcanzar el límite E_2 , el barrido se invierte hasta llegar a E_1 para obtener un ciclo. En las experiencias realizadas se comenzó el barrido en el sentido de la oxidación desde el OCP hasta 3 V (E_1); a continuación, se invirtió el barrido de potencial, en sentido catódico hasta -1 V (E_2); y por último, se volvió a invertir el barrido de potencial, desde -1 V hasta el OCP en sentido anódico. La velocidad de barrido de potencial durante todo el proceso fue de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El montaje experimental utilizado fue el mismo que el de la Figura 3. 9.

3.3 Estabilidad de los electrodos cerámicos

Como se comentó en el *Capítulo I*, los electrodos basados en dióxido de estaño presentan buenas características para ser utilizados como ánodos en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada. Los electrodos más comunes de SnO₂ se obtienen mediante recubrimientos de metales, como es el titanio. Sin embargo, estos electrodos presentan baja estabilidad a la polarización anódica por lo que sus aplicaciones están limitadas [14,15]. Por ello, con el objetivo de comprobar la mejora en la estabilidad de los nuevos electrodos cerámicos basados en SnO₂ dopado con Sb se llevaron a cabo pruebas aceleradas de vida útil. Estas pruebas consisten en aplicar una densidad de corriente constante, en concreto de 100 mA·cm⁻², con el tiempo en una disolución de H₂SO₄ 0.5 M, mientras se va midiendo la evolución del potencial de celda con el tiempo. El electrodo se considera desactivado cuando el potencial de celda supera en 5 V su valor inicial [16,17]. El montaje experimental utilizado es el mismo que para la voltamperometría de barrido lineal, pero sustituyendo el potencióstato por una fuente de alimentación (Peaktech[®] 1585). Este ensayo se realizó para el electrodo cerámico EC2 sinterizado a 1200 °C.

4 Ensayos electroquímicos de oxidación avanzada

Al principio de este apartado se explica el procedimiento seguido para estudiar el efecto de la temperatura máxima de sinterización de los electrodos cerámicos utilizados en el apartado anterior sobre la degradación electroquímica de un CE. Los resultados se comparan con los obtenidos con un electrodo comercial de BDD₁₀₀₀₀/Nb. Estos ensayos sirven como fase previa para la segunda parte de los estudios, donde se lleva a cabo el estudio del proceso electroquímico de oxidación avanzada de los diferentes contaminantes emergentes. Por último, en este apartado también se comentan las técnicas de medida empleadas y los cálculos necesarios para la caracterización electroquímica de cada ánodo empleado.

4.1 Efecto de las condiciones de sinterización sobre la degradación electroquímica del Norfloxacino

Como se vio en el apartado 2.3, la temperatura máxima de sinterización influye en las propiedades estructurales y la resistividad de los electrodos cerámicos y estos cambios pueden influir en la eficiencia que presenten para la degradación electroquímica de los contaminantes emergentes. Inicialmente, para cada uno de los electrodos sinterizados a las diferentes temperaturas, se estudió la degradación del fármaco Norfloxacino (NOR), perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas, en presencia de Na₂SO₄ como electrolito soporte.

El estudio se llevó a cabo en el montaje experimental presentado en la Figura 3. 9 del apartado anterior. Se trabajó con 100 mL de disolución que contenían 100 ppm de NOR y 0.014 M de Na₂SO₄. Se trabajó en modo galvanostático a las densidades de corriente de 5, 10, 15 y 20

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y en modo potencioestático, a los potenciales de electrodo de 2.5 y 3 V.

Cada una de las experiencias realizadas tuvo una duración de 5 horas. Durante cada experimento realizado se toma 1 ml de muestra cada 30 minutos, y se diluye 5 veces en agua destilada. Además, se registran los valores de potencial del ánodo, densidad de corriente, voltaje de celda y pH. El seguimiento de la eliminación (degradación) del NOR se llevó cabo midiendo su concentración a partir de medidas espectrofotométricas UV/VIS. Generalmente, durante la degradación de contaminantes emergentes orgánicos, éstos no se oxidan directamente a CO_2 (proceso de mineralización), sino que se forman diferentes subproductos orgánicos. Por ello, también se llevó a cabo la determinación del carbono orgánico total (TOC) presente en cada muestra, con el objeto de cuantificar el grado de mineralización del CE.

4.2 Degradación electroquímica de los diferentes contaminantes emergentes

La caracterización electroquímica mediante las técnicas de voltametría y los estudios de degradación del NOR realizados con los electrodos sinterizados a diferentes temperaturas, permitió seleccionar las mejores condiciones para fabricar electrodos de mayor tamaño y aplicarlos a la degradación de diferentes tipos de contaminantes emergentes, cuya presencia es detectable en los efluentes de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) convencionales. Como ya se ha comentado en el Capítulo I de la presente Tesis Doctoral, los contaminantes emergentes sobre los que se ha llevado a cabo el estudio de los procesos de electro-oxidación son el antibiótico Norfloxacinó, el β -bloqueador Atenolol y el insecticida Clorfenvinfos.

4.2.1 Montaje experimental

La electro-oxidación de los compuestos se estudió para dos configuraciones de reactor: un reactor sin dividir (Figura 3. 10a) y un reactor de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio iónico (Figura 3. 10b) concretamente una membrana de intercambio catiónico (Nafion® 117 de Dupont). Ambos reactores son celdas electrolíticas cilíndricas de material Pyrex. Como se puede observar en ambas figuras se utilizan 3 electrodos: (1) el electrodo de trabajo, que funciona como ánodo, cuya composición se especifica en el apartado 2 de este capítulo, con una superficie activa de 12 cm²; (2) el contraelectrodo, es decir, el cátodo, con una superficie activa de 20 cm² de acero inoxidable AISI 304; y (3) el electrodo de referencia de Ag/AgCl (Crison® 52-40) encapsulado en una disolución de KCl 3M, situado en las proximidades del ánodo. El ánodo y el cátodo se conectan a una fuente de alimentación (5) (PeakTech® 1585). También se utilizan dos multímetros: uno para medir la corriente real que pasa por el circuito y otro para medir el potencial de electrodo con respecto al electrodo de referencia.

Las disoluciones a tratar estaban compuestas por una concentración determinada de cada contaminante emergente (100 ppm de NOR y ATL, y 60 ppm de CVP) y de electrolito soporte, Na₂SO₄. Para el estudio de la influencia de la densidad de corriente aplicada y de la configuración del reactor, la concentración del electrolito soporte fue de 0.014 M. El efecto de la concentración de electrolito soporte sobre la degradación de los contaminantes se llevó a cabo con disoluciones de Na₂SO₄ de 0.014 M, 0.05 y 0.1 M. En el reactor sin dividir se trabajó con 250 mL de disolución que contenía el contaminante y el electrolito soporte. Estas mismas disoluciones se utilizaron en el compartimento anódico del reactor con membrana, mientras que en el compartimento catódico de este reactor se trabajó con 250 mL de disolución que únicamente contiene el electrolito soporte.

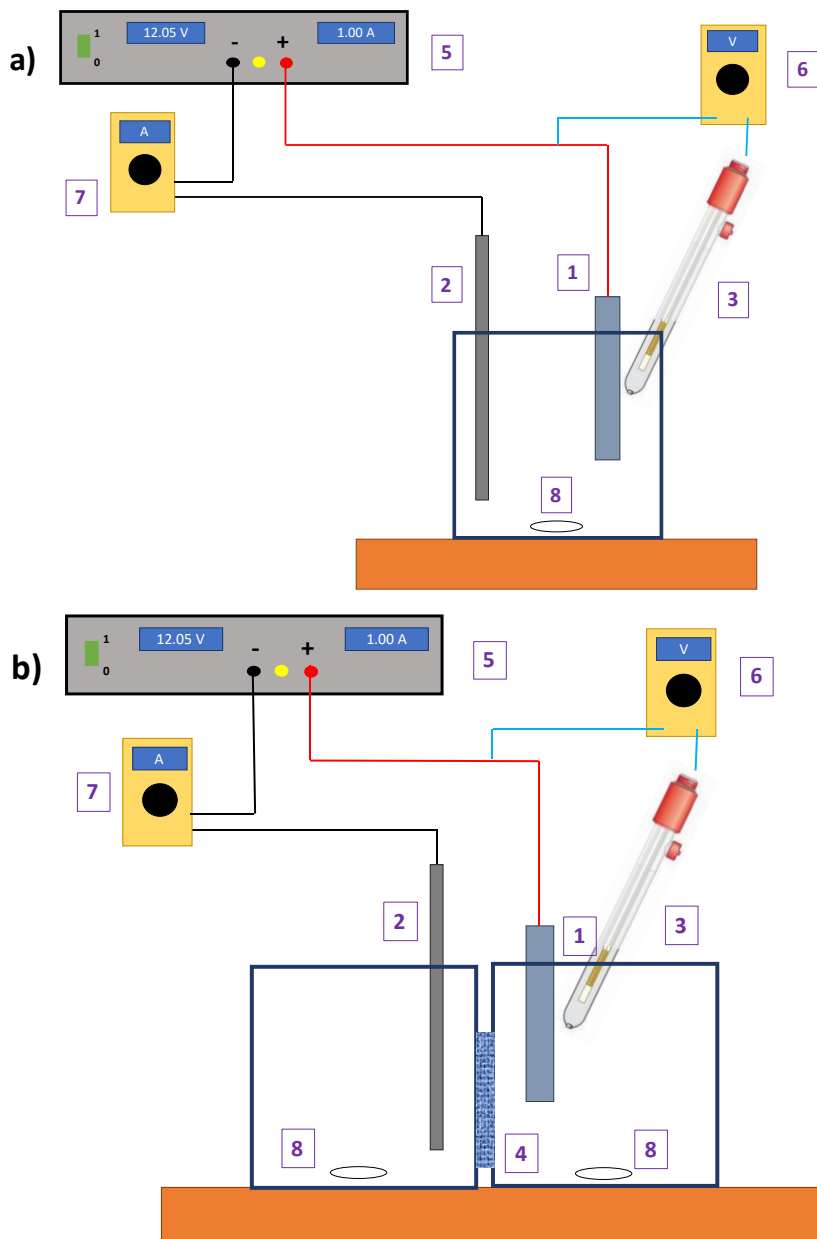


Figura 3. 10 Esquemas de los montajes experimentales para llevar a cabo la oxidación electroquímica: a) en el reactor sin dividir y b) en el reactor dividido por una membrana de intercambio iónico. Componentes: 1) Electrodo de trabajo: ánodo; 2) Contraelectrodo: cátodo; 3) Electrodo de Referencia; 4) Membrana Nafion; 5) Fuente de alimentación DC; 6) Multímetro para la medida del potencial de electrodo; 7) Multímetro para la medida de la corriente; y 8) Agitador magnético.

Los ensayos de degradación se llevaron a cabo en modo galvanostático, a densidades de corriente de 33, 50 y 83 mA·cm⁻², a temperatura ambiente y en agitación durante 4 horas. Cada 30 minutos se tomaban 2 mL de disolución del compartimento anódico que se diluían 5 veces con agua destilada. A la vez se registraban la intensidad de corriente, el potencial del ánodo, el voltaje de celda y el pH. La concentración de los contaminantes emergentes se determinó mediante la técnica espectrofotométrica UV/VIS, y mediante el seguimiento del carbono orgánico total (TOC) se determinó la mineralización de los mismos tal como se explica en el apartado siguiente.

4.3 Determinación de la concentración de los contaminantes emergentes: espectrofotometría UV/Vis

La espectroscopía o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/Vis) es una técnica analítica que permite la determinación cuantitativa de las concentraciones de una gran cantidad de compuestos en disolución [18].

Se fundamenta en la capacidad de las moléculas para absorber una cantidad de radiación, a una determinada longitud de onda (λ), que va desde la región ultravioleta cercana (190-380 nm) hasta la visible (380-780 nm). Cuando las moléculas son irradiadas, éstas absorben una cantidad de energía produciéndose un salto desde el estado fundamental a otro de mayor energía, llamado estado excitado. La cantidad de energía absorbida por una molécula para cada longitud de onda depende de su estructura atómica, por lo que el espectro de absorción de esta molécula la diferencia del resto.

Mediante la ley de Beer-Lambert (Ecuación 3.1) se puede relacionar directamente la energía absorbida con la concentración del compuesto a estudiar:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (3.1)$$

donde A es la absorbancia medida, I e I_0 son las intensidades de la radiación saliente y entrante respectivamente, ϵ es el coeficiente de absorptividad o de extinción (característico de cada compuesto y longitud de onda), b es la longitud de la trayectoria que recorre la radiación al atravesar la muestra y c la concentración del compuesto.

La proporcionalidad directa entre la absorbancia y la concentración de la ley de Beer-Lambert solo se cumple para disoluciones diluidas. Esta linealidad permite la obtención de curvas de calibrado para cada analito. Una vez obtenida esta curva, será posible conocer la concentración en una muestra.

En la presente Tesis Doctoral la medida de la absorbancia se ha llevado a cabo en un espectrofotómetro UV/Vis de doble haz, modelo Unicam UV4-200 (Pye Unicam, Cambridge). En este espectrofotómetro el haz es dividido, e incide tanto en la celda que contiene la matriz (el electrolito soporte), como en la celda que contiene la matriz y el compuesto de interés. A continuación, se muestran los espectros UV/VIS característicos de los tres contaminantes emergentes estudiados y sus correspondientes rectas de calibrado.

4.3.1 Medida de la concentración del Norfloxacinó

La recta de calibrado del NOR se obtuvo a partir de los espectros UV/VIS de disoluciones con diferentes concentraciones de NOR realizando un barrido de longitudes de onda desde 200 hasta 500 nm (Figura 3. 11). El máximo más destacado del Norfloxacinó en el espectro UV/Vis se encuentra a una longitud de onda de 277 nm, cuya absorbancia se debe principalmente al anillo aromático. Además, el NOR presenta otra banda que es característica de las quinolonas y se encuentra entre los 300 y 340 nm. Ésta se debe a la transición

electrónica $n \rightarrow \pi^*$ (HOMO-LUMO) y está formada por dos subpicos (a 315 y 329 nm) [19].

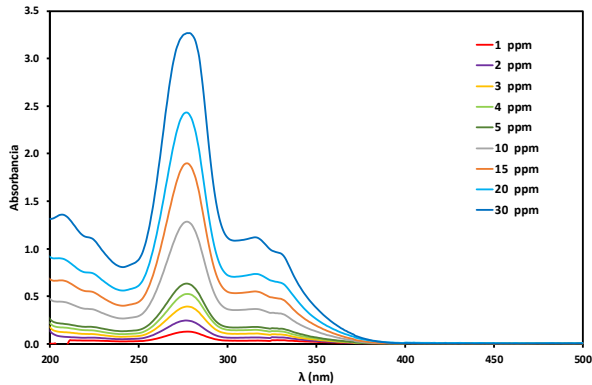


Figura 3. 11. Espectro UV/VIS del Norfloxacino en Na_2SO_4 .

Basándose en la literatura [20,21] y en la buena linealidad que presenta, se selecciona la longitud de onda de 277 nm para el seguimiento de la concentración de NOR durante los ensayos de electro-oxidación. La Figura 3. 12 muestra la recta de calibrado del NOR a la longitud de onda seleccionada.

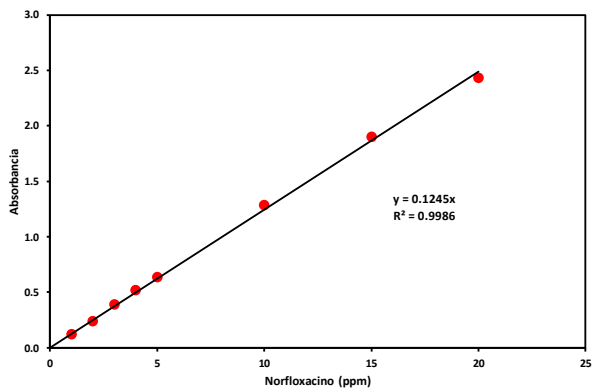


Figura 3. 12. Recta de calibrado para la determinación del Norfloxacino a 277 nm.

4.3.2 Medida de la concentración del Atenolol

Los espectros UV/VIS de la molécula del Atenolol se obtuvieron en un rango de longitudes de onda de entre 200 y 300 nm (Figura 3. 13). Este fármaco muestra dos bandas de absorbancia características, la primera y más destacada por su altura se encuentra a 224 nm, y otra más pequeña dividida en dos subpicos, ente 270 y 285 nm [22].

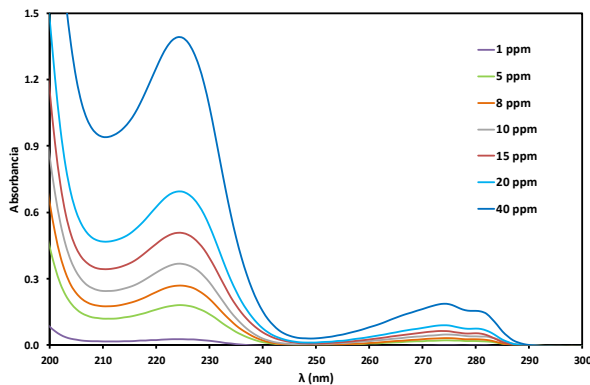


Figura 3. 13. Espectro UV/VIS del Atenolol en Na_2SO_4 .

A pesar de que las dos bandas del espectro UV/Vis de la molécula del ATL presentan una buena correlación lineal ($R^2=0.999$) [23,24], en la literatura [25] se demuestra que puede haber algunos subproductos de este β -bloqueador que también absorben en la segunda banda característica, por lo que puede dar lugar medidas erróneas. Por tanto, la longitud de onda seleccionada para el seguimiento de la concentración del ATL es 224 nm. En la Figura 3. 14 se representa la recta de calibrado obtenida a esta longitud de onda.

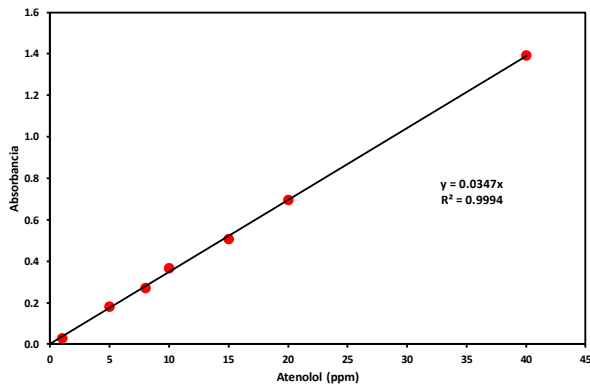


Figura 3. 14. Recta de calibrado para la determinación del Atenolol a 224 nm.

4.3.3 Medida de la concentración del Clorfenvinfos

Los espectros UV/VIS del CVP se obtuvieron en un rango de longitudes de onda de entre 200 y 700 nm, pero solo presenta bandas características entre 200 y 300 nm. La Figura 3. 15 muestra su espectro UV/VIS en Na_2SO_4 a 0.014 M, a la que se puede observar dos bandas características, la primera en 205 nm, y la segunda en 244 nm. Según la literatura, esta segunda banda de absorción está relacionada con la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático [26].

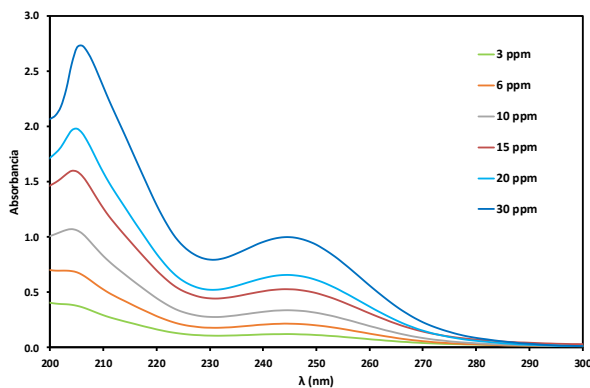


Figura 3. 15. Espectro UV/VIS del Clorfenvinfos en Na_2SO_4 0.014 M.

De las dos bandas características anteriormente citadas, se selecciona la segunda (244 nm) igual que hicieron otros autores [27], ya que la primera presenta un coeficiente de linealidad muy bajo. La Figura 3.16 representa la recta de calibrado para el CVP a 244 nm.

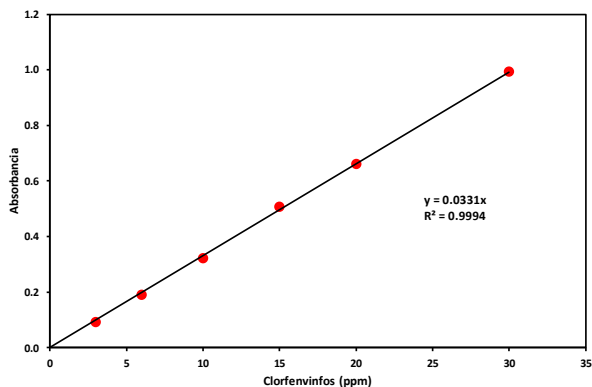


Figura 3.16. Rectas de calibrado para la determinación del Clorfenvinfos a 244 nm.

4.4 Determinación del carbono orgánico total

El carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) es un indicador relacionado con el nivel de contaminación de una determinada agua residual. En la presente tesis se utiliza esta técnica como indicativo del grado de mineralización alcanzado durante el proceso de electro-oxidación de cada contaminante emergente y sus respectivos subproductos.

La medida del TOC es un test no específico, es decir, el TOC no determina qué compuestos concretos están presentes, sino que incluye todos los compuestos de carbono en una sola masa.

Existen dos tipos de carbono presente en agua (DIN EN 1484:1997-08): carbono orgánico enlazado en sustancias disueltas o en suspensión (TOC) y el carbono inorgánico (IC). La suma de estos dos tipos de carbono da lugar al carbono total (TC).

De manera general, el TOC se determina oxidando la muestra. El CO₂ producido es detectado y cuantificado, ya sea por absorción de una base fuerte que luego es pesada, por la medida de la conductividad, o usando un detector infrarrojo. El proceso de oxidación puede llevarse a cabo de diferentes maneras (Tabla 3. 6):

Tabla 3. 6 Diferentes procesos para oxidar el carbón de la muestra

Proceso de oxidación	Mecanismo
Combustión a alta temperatura	La muestra sufre una combustión a 1300 °C en atmósfera rica en O ₂ . Todo el carbono presente pasa a CO ₂ .
Combustión Catalítica a alta temperatura	El mecanismo es como el anterior, pero utiliza un catalizador de cobre o platino, el cual permite trabajar a temperaturas menores.
Oxidación Química por vía húmeda	La muestra se oxida por medio de compuestos químicos fuertemente oxidantes como el ozono. Sin embargo, el potencial oxidante de este tipo de métodos es relativo ya que las partículas y los compuestos orgánicos complejos sólo pueden oxidarse parcialmente
Oxidación Fotoquímica (UV-Persulfato)	El TOC es oxidado por combinación de luz UV y un reactivo oxidante, persulfato sódico

El equipo utilizado para llevar a cabo la determinación del TOC en la presente tesis es el analizador Shimadzu TNM-L ROHS (Tokio, Japon). En él, la oxidación es por combustión a 680 °C mediante el empleo de un catalizador de platino. La determinación en este equipo del CO₂ resultante se lleva a cabo en un analizador de infrarrojo del tipo no-dispersivo (NDIR), con un límite de detección de hasta 4 µg/l. La Figura 3. 17 muestra el esquema de la determinación del TOC:

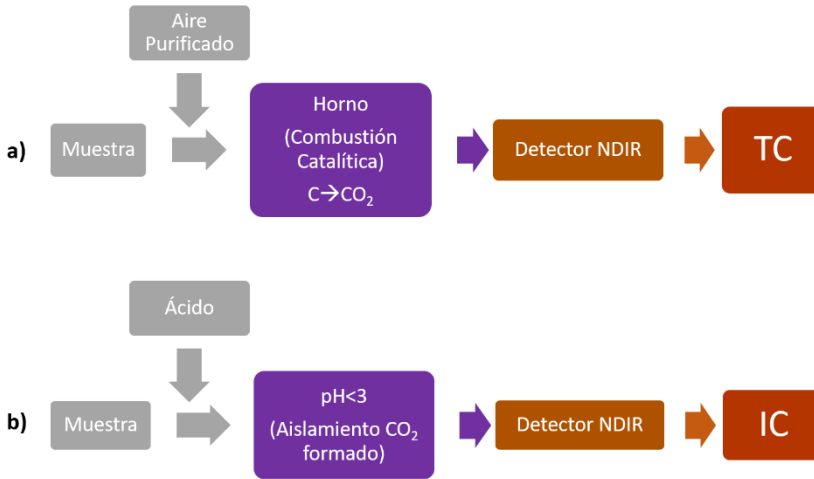


Figura 3. 17 Esquema del a) método de oxidación catalítica de combustión a 680 °C para la determinación del carbono total (TC) y b) método NDIR para la determinación del carbono inorgánico (IC).

Una vez obtenido el valor de TC e IC el software calcula el valor de TOC:

$$TOC = TC - IC \quad (3.2)$$

Para obtener los valores de TC e IC previamente se tiene que realizar una recta de calibrado para cada parámetro. Para la recta del TC se utiliza el biftalato de potasio como patrón y para la recta de calibrado del IC el patrón está compuesto por carbonato sódico y bicarbonato sódico. En la Figura 3. 18 se muestran las curvas de calibrado de ambos parámetros.

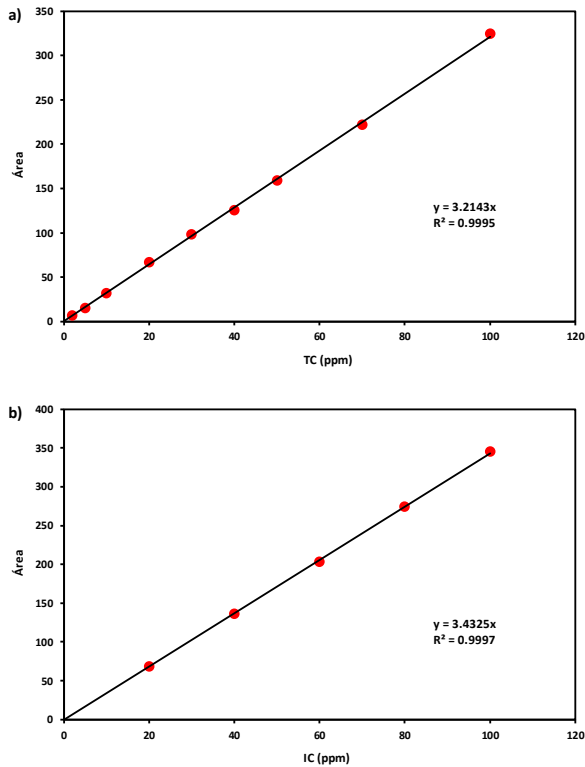


Figura 3. 18 Rectas de calibrado para determinar (a) el carbono total y (b) el carbono inorgánico.

Otro método para analizar el TOC es midiendo el carbono orgánico no purgable (NPOC) (Figura 3. 19). En este procedimiento la muestra primero pasa por un proceso de acidificación mediante un burbujeo de aire libre de carbono, eliminando así el carbono inorgánico y el carbono orgánico purgable (volátil, POC). A continuación, la muestra es introducida en el horno donde tiene lugar la combustión catalítica a 680 °C y todo el carbono pasa a CO₂. Este CO₂ es medido en el detector NDIR y el programa proporciona el valor del carbono total (TC). Este valor recibe el nombre de carbono orgánico no purgable (NPOC). Para este método solo es necesario obtener previamente la recta de calibrado del TC (Figura 3. 18a).

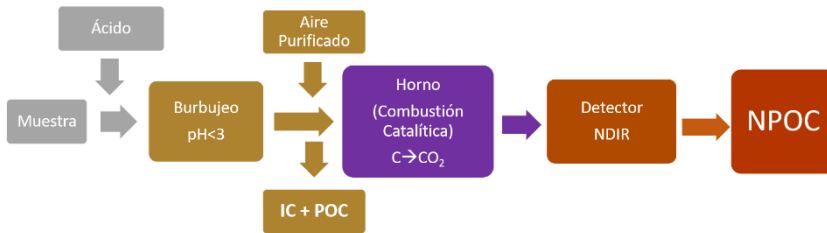


Figura 3. 19 Esquema para la determinación del carbono orgánico no purgable (NPOC).

Tanto el método TOC (TC-IC) como el método NPOC pueden utilizarse indistintamente siempre que la disolución problema esté compuesta mayormente por compuestos orgánicos no volátiles (bajo contenido en IC y POC) y de elevado peso molecular. Los contaminantes emergentes estudiados durante esta tesis cumplen con estas condiciones por lo que se ha utilizado el método NPOC ya que consume la mitad de volumen de la muestra (al medir solo el TC).

4.5 Cromatografía iónica

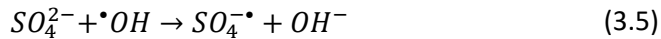
La técnica de cromatografía de intercambio iónico se emplea para separar y determinar cationes y aniones inorgánicos, y compuestos orgánicos solubles en agua que presentan bajo peso molecular [28]. La cromatografía iónica se compone de dos fases: la fase estacionaria o intercambiador iónico (sólido), y la fase móvil (líquido). La fase estacionaria contiene en su superficie iones insolubles que retienen contraiones móviles que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil de forma reversible. Dependiendo de la composición de la columna (intercambiador iónico), el eluyente (fase móvil) y su concentración, y el tipo de iones que contiene la muestra, la velocidad de avance de estos últimos es diferente, y así se logra la separación de

los distintos iones. Una vez separados, pasan a través de un detector donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado es un gráfico denominado cromatograma, donde la posición de los máximos permite identificar el ion presente y su área, la concentración de dicho ion.

En la presente tesis se ha empleado un cromatógrafo iónico Metrohm serie 883 Basic IC Plus cuyo detector conductimétrico está controlado por el software MagicIC Net 3.0. La determinación de cationes se lleva a cabo con un intercambiador catiónico Metrosep C6-250/4.0 (Metrohm AG) y un eluyente compuesto por 1.7 mM de ácido nítrico y 1.7 mM de ácido dipicolínico con una velocidad de flujo de 0.9 mL·min⁻¹. En cambio, para el seguimiento de los aniones se utiliza una columna METROSEP A Supp 5 150/4.0 (Metrohm AG) por la que pasa un eluyente que contiene 3.2 mM de Na₂CO₃ y 1 mM de NaHCO₃ con una velocidad de flujo de 0.7 mL·min⁻¹, además, para esta columna se necesita un supresor, el cual contiene 100 mM de H₂SO₄.

4.6 Determinación de persulfatos

Como se comentó en el *Capítulo I* de la presente Tesis Doctoral, además de formarse radicales [•]OH por la oxidación del H₂O, el electrolito soporte también puede oxidarse y dar lugar a distintas especies oxidantes dependiendo de la composición del mismo. Además, también puede formarse H₂O₂ a partir de la descomposición de los radicales [•]OH. Tal y como se ha comentado con anterioridad, los ensayos de oxidación electroquímica llevados a cabo en la presente Tesis son en presencia de Na₂SO₄ como electrolito soporte, por tanto, las reacciones que pueden tener lugar para formar otros compuestos con diferente poder oxidante son [29–31]:



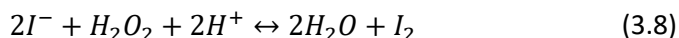
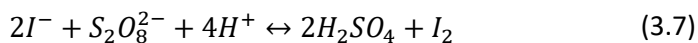
La cantidad de radicales $\cdot OH$ y $SO_4^{\cdot -}$ no se puede determinar experimentalmente debido a su corto tiempo de vida [32–34]. En cambio, sí que es posible la determinación de la concentración de H_2O_2 y de $S_2O_8^{2-}$ presentes en el seno de la disolución porque no han reaccionado.

La concentración de los persulfatos se calcula a partir de la diferencia entre los compuestos oxidantes totales determinados mediante yodometría y la concentración de peróxido de hidrógeno determinada mediante espectrofotometría UV/VIS. Esto es así, siempre y cuando se esté trabajando con electrolito puro. Con un efluente real o sintético que contenga diferentes iones, solo se podría calcular la concentración de oxidantes totales [35]. A continuación, se van a detallar los procedimientos utilizados para la obtención de los oxidantes totales y la concentración del H_2O_2 .

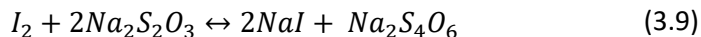
4.6.1 Determinación de oxidantes totales

La yodometría es un método volumétrico indirecto, el cual se basa en añadir un exceso de iones yoduro (en este caso KI) a la disolución que contiene el agente oxidante. Cuando estos iones reaccionan con el oxidante pasa a formarse yodo (I_2), dando lugar a una disolución de color amarillo fuerte. Como en nuestro caso, los posibles oxidantes

formados son los persulfatos y el peróxido de hidrógeno, las reacciones que tienen lugar son:



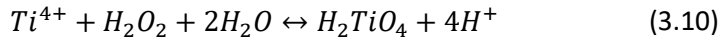
El I_2 formado se valora con tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) 0.01 M hasta que la disolución alcanza un color amarillo claro. En este momento se añade unas gotas de almidón al 1% (w/v), y la disolución se vuelve de un color marrón-azulado oscuro. Seguidamente se continúa valorando hasta que la disolución se vuelve incolora. La reacción que tiene lugar durante la valoración es la siguiente:



Los moles totales de I_2 valorados hacen referencia, como ya se ha indicado, a los moles de oxidantes totales.

4.6.2 Determinación del peróxido de hidrógeno

La determinación de la concentración del H_2O_2 se realiza mediante un método colorimétrico [36]. Este método se basa en la siguiente reacción:



donde el peróxido de hidrógeno y el sulfato de titanio (IV) reaccionan para dar ácido pertitánico. Este ácido presenta un tono amarillento que puede cuantificarse mediante espectrofotometría UV/VIS en torno a 410 nm. Esta coloración es inmediata y es estable durante las primeras 6 horas.

El procedimiento llevado a cabo para determinar la concentración del H_2O_2 consiste en mezclar 4.5 ml de agua destilada con 0.5 ml de muestra y 0.5 ml de una disolución de TiSO_4 (IV). La disolución del sulfato de Titanio utilizada es una solución comercial de oxisulfato de titanio (1.9-2.1 %), de la casa comercial Sigma Aldrich.

En la Figura 3. 20 se muestra la recta de calibrado para la medida de absorbancia en función de la concentración de peróxido de hidrógeno (de 0 a 50 ppm):

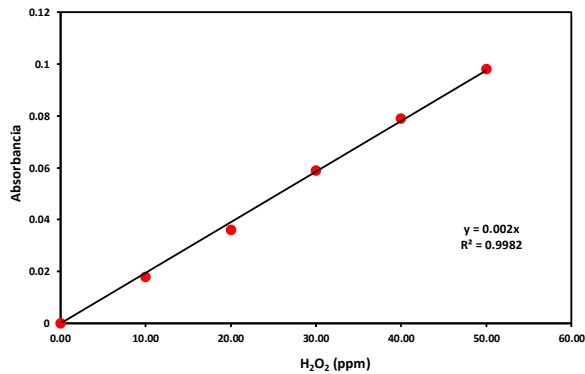


Figura 3. 20 Recta de calibrado del peróxido de hidrógeno.

4.7 Medidas de toxicidad

En algunos casos, los procesos de oxidación de la materia orgánica pueden conducir a subproductos más tóxicos que el compuesto de partida [37,38]. Por este motivo, durante esta Tesis se han realizado ensayos de ecotoxicidad mediante dos técnicas diferentes: Bioensayo Microtox® basado en mediciones de bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri* y ensayos basados en la germinación de semillas de *Lactuca Sativa*.

4.7.1 Bioensayo Microtox®

El estudio de la bioluminiscencia o bioensayo Microtox® (método estándar UNE-EN ISO 11348-3) se lleva a cabo con el equipo Microtox M-500 (Microbics, 1989) (Figura 3. 21). El sistema Microtox® es un bioensayo que examina la toxicidad aguda de muestras ambientales y compuestos puros basados en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio Fischeri* después de 15 minutos de exposición [37]. Estas bacterias son del tipo gram-negativa, y las características más destacables que presentan son su bioluminiscencia, la cual es muy estable, y su gran sensibilidad a una amplia variedad de sustancias tóxicas. La toxicidad se expresa como la concentración efectiva EC_{50} (concentración del agente contaminante que provoca una disminución del 50% en la emisión de luz inicial) o en UT (Unidades Tóxicas). La medida UT es equivalente al número de veces que es necesario diluir una muestra para que un 50% de los organismos mueran o se inhiban sus propiedades, por lo que puede obtenerse a partir de la Ecuación 3.11:

$$UT = \frac{1}{EC_{50}} \cdot 100 \quad (3.11)$$

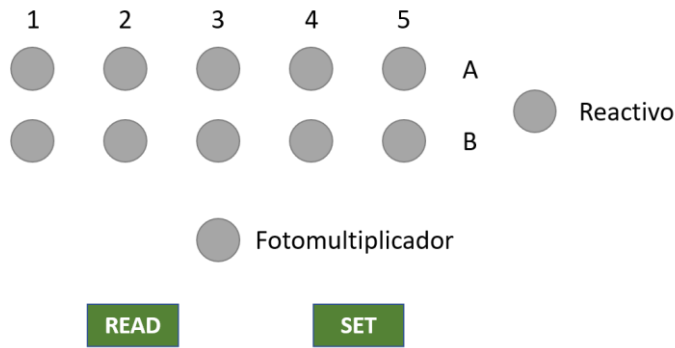


Figura 3. 21. Esquema simplificado del equipo Microtox M-500.

Para la realización de este estudio el procedimiento experimental llevado a cabo es el siguiente:

1. Adecuación de la disolución problema: el pH debe estar comprendido entre 6 y 8, por lo que, en el caso de que sea necesario, el pH se ajustará con NaOH o H₂SO₄.
2. Reconstitución de la bacteria. Inicialmente las bacterias se encuentran en un vial a una temperatura de -20°C. En este vial se introduce 1ml de la disolución de reconstitución (agua destilada libre de tóxicos), se agita y se transvasa a la cubeta del reactivo (Figura 3. 21) para que se atemperen a 15 °C.
3. Cuando ya se ha atemperado la suspensión de bacterias, se preparan 5 cubetas con 0.5 ml de diluyente (NaCl al 2%) y alícuotas de 10 µl de la suspensión de bacterias, cada una. A continuación, se agitan y se dejan atemperar 15 minutos para que las bacterias estabilicen su emisión de luz. A estas cubetas se les denomina: B₁, B₂, B₃, B₄ y B₅.
4. Mientras transcurren los 15 minutos se van preparando las muestras: se introducen en 4 cubetas 1 ml de diluyente (A₁, A₂,

A₃, y A₄), y en otra cubeta limpia (A₅) 2.5 ml de disolución problema junto con 0.25 ml de MOAS (ajustador osmótico: NaCl al 22%). Se trasvasa 1 ml de la cubeta A₅ a la A₄ y se agita. Se repite este paso de la A₄ a la A₃, y de la A₃ a la A₂. La cubeta A₁ se utilizará como el blanco.

5. Calibración del equipo: una vez pasados los 15 minutos del punto 3, se toma la cubeta B₁ y se introduce en la celda del fotomultiplicador. Se anota el valor de emisión de luz de esta cubeta. Seguidamente, se van introduciendo las cubetas B de manera consecutiva, y se va anotando el valor de emisión de luz de cada una de ellas.
6. Puesta en contacto de las bacterias con la muestra: se trasvasa 0.5 ml de las cubetas A a las cubetas B coincidiendo con su subíndice, es decir, de la cubeta A₁ a la B₁, etc. Se dejan 15 minutos como tiempo de contacto.
7. Transcurridos estos 15 minutos, se toman todas las medidas de las cubetas B. Para ello, se introducen de forma consecutiva en el fotomultiplicador y se va tomando el valor de cada medida.
8. Tratamiento de los datos: se introducen los valores recogidos en el programa Microtox Omni que proporciona el valor calculado de EC₅₀.

4.7.2 Test de germinación

El bioensayo de toxicidad con semillas de lechuga (*Lactuca Sativa*) es una prueba estática de toxicidad aguda en la que se pueden evaluar los efectos fitotóxicos de una disolución mediante el proceso de germinación de las semillas y el desarrollo de las radículas durante los

primeros días de crecimiento [39]. El método consiste en introducir 20 semillas en una placa Petri de 90 mm de diámetro sobre un papel de filtro (Whatman número 3) (Figura 3. 22a). A continuación, se introducen 4 ml de la disolución a estudiar y se dejan incubar las semillas durante 120 horas en la oscuridad a temperatura constante de 20 °C. Por cada disolución se realizan cuatro repeticiones. Una vez finalizada la incubación, se cuentan las semillas germinadas y se miden sus radículas (Figura 3. 22b). Posteriormente, con los datos obtenidos se realiza un análisis estadístico.

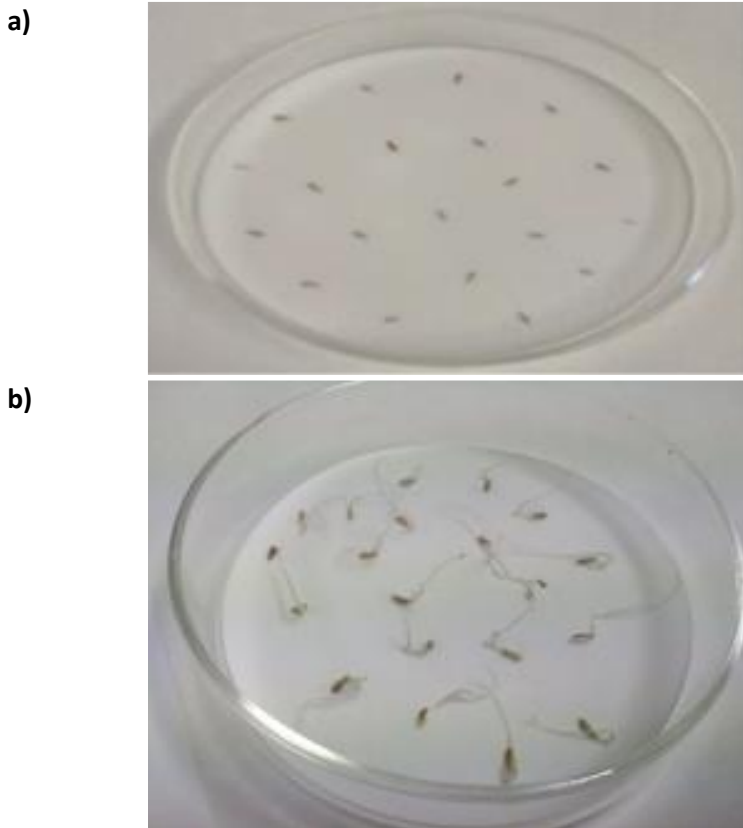


Figura 3. 22. Semillas de *Lactuca Sativa* a) antes y b) después de incubar 120 horas con la muestra.

Debido a la cantidad de datos que se recogen mediante esta técnica, para determinar la toxicidad es necesario el uso de parámetros estadísticos. Éstos son el valor promedio, la desviación típica, gráficos de barras y el p-value.

Esta técnica solo es válida para las disoluciones que no están diluidas, ya que al contrario que el ensayo Microtox® los datos obtenidos no pueden corregirse mediante factores de dilución.

4.8 Cálculo de los parámetros del proceso de electro-oxidación

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de los diferentes materiales anódicos y compararlos entre sí, se ha llevado a cabo el cálculo de los diferentes parámetros electroquímicos que se describen a continuación.

4.8.1 Densidad de corriente y carga eléctrica por unidad de volumen

Un parámetro básico en los procesos electroquímicos es la densidad de corriente (i). Este parámetro indica la cantidad de corriente aplicada (I) por unidad de superficie del electrodo (A_e) (Ecuación 3.12).

$$i(mA \cdot cm^{-2}) = I/A_e \quad (3.12)$$

La densidad de corriente es un parámetro muy útil cuando se trabaja con diferentes electrodos, ya que es la verdadera velocidad de las reacciones electroquímicas. Por este motivo, el estudio electroquímico

de los diferentes electrodos en la presente tesis se realiza en función de la densidad de corriente aplicada y no de la intensidad.

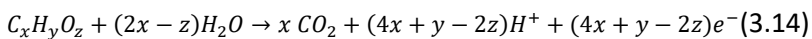
Del mismo modo que se estudia la evolución de las distintas variables durante el proceso de electro-oxidación con el tiempo, también puede realizarse dicho estudio frente a la carga eléctrica por unidad de volumen (Q). Este parámetro proporciona información de las condiciones de trabajo y de si el mecanismo de degradación se mantiene al variar la intensidad aplicada. Debido a que el modo de trabajo es galvanostático, el valor de Q se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Q(A \cdot h \cdot dm^{-3}) = \frac{I \cdot t}{V} \quad (3.13)$$

donde I es la intensidad aplicada en A, t el tiempo en h y V el volumen del reactor en L.

4.8.2 Alcance de mineralización y eficiencia de corriente de mineralización

La reacción de mineralización electroquímica para un compuesto orgánico genérico puede expresarse como [40]:



Pero en la mayoría de los casos, el compuesto inicial no pasa directamente a CO₂, si no que previamente se forman subproductos, los cuales también se van oxidando hasta que se alcanza el último

estado de oxidación, es decir, el compuesto inicial se transforma en CO₂. Por ello, el porcentaje de eliminación o degradación (Ecuación 3.15) del compuesto siempre es igual o mayor al porcentaje de eliminación del carbono orgánico total, o de mineralización.

$$\%[x(t)]_{eliminado} = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \times 100 \quad (3.15)$$

siendo C(t) y C₀ la concentración del contaminante o del carbono orgánico total (TOC) en cada instante de tiempo e inicial, respectivamente. Para relacionar la mineralización total y parcial del compuesto se define el parámetro denominado alcance de mineralización (ϕ). Este parámetro se calcula dividiendo el porcentaje de mineralización y el de degradación (Ecuación 3.16).

$$\phi(t) = \frac{\%[TOC(t)]_{eliminado}}{\%[CE(t)]_{eliminado}} \quad (3.16)$$

Para cuantificar la eficiencia de corriente de mineralización (MCE, por sus siglas en inglés) se emplea la siguiente expresión [41]:

$$MCE(\%) = \frac{\Delta(TOC)_t}{\Delta(TOC)_{teórico}} \times 100 \quad (3.17)$$

donde Δ(TOC)_t (mg·L⁻¹) es el TOC eliminado después de un cierto tiempo t en minutos y Δ(TOC)_{teórico} es el TOC eliminado considerando que la carga eléctrica aplicada se utiliza únicamente para la mineralización del contaminante emergente, resultando la siguiente expresión de la MCE [42]:

$$MCE(\%) = \frac{nFV\Delta(TOC)_t}{7.2 \cdot 10^5 mIt} \times 100 \quad (3.18)$$

donde F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), V es el volumen de la celda electrolítica (L), m corresponde con el número de átomos de carbono en la molécula del compuesto orgánico (x, según la Ecuación 3.14), I es la corriente aplicada (A), 7.2×10^5 es un factor de conversión ($60 \text{ s}\cdot\text{min}^{-1} \times 12000 \text{ mg Carbono}\cdot\text{mol}^{-1}$) y n es el número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación. Por tanto, para la mineralización electroquímica de un compuesto orgánico genérico ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) el parámetro n corresponde con $4x+y-2z$ según la Ecuación 3.14.

4.8.3 Consumo energético

Otro parámetro importante en el estudio de este proceso es el consumo energético del reactor. En esta tesis se ha calculado la energía consumida por kg de carbono orgánico total degradado en un tiempo determinado, expresando t en minutos:

$$E_C(\text{kWh} \cdot (\text{kg TOC})^{-1}) = \frac{16.67 \int_0^t U_C(t)I(t)dt}{V\Delta(TOC)_t} \quad (3.19)$$

donde U_c es el voltaje de celda y 16.67 es un factor de conversión ($10^{-3} \text{ kW}\cdot\text{W}^{-1} \times 1/60 \text{ h}\cdot\text{min}^{-1} \times 10^6 \text{ mg TOC/kg TOC}$).

5 Referencias

- [1] Y. Wang, C. Shen, M. Zhang, B.-T. Zhang, Y.-G. Yu, The electrochemical degradation of ciprofloxacin using a SnO₂ - Sb/Ti anode: Influencing factors, reaction pathways and energy demand, *Chem. Eng. J.* 296 (2016) 79–89. doi:10.1016/j.cej.2016.03.093.
- [2] M.I.B. Bernardi, S. Cava, E.R. Leite, C.A. Paskocimas, E. Longo, Comparison of blue pigments prepared by two different methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2911–2919.
- [3] J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, M.-J. Sánchez-Rivera, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped SnO₂ for the removal of emerging compounds present in wastewater, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2216–2222. doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.178.
- [4] N. Daneu, A. Recnik, S. Bernik, Grain-Growth, Phenomena in ZnO Ceramics in the Presence of Inversion Boundaries, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1619–1626. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04290.x.
- [5] S. Mihaiu, O. Scarlat, G. Aldica, M. Zaharescu, SnO₂ electroceramics with various additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1801–1804. doi:10.1016/S0955-2219(01)00119-4.
- [6] C.R. Foschini, L. Perazolli, J.A. Varela, Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5825–5830. doi:10.1023/B:JMSC.0000040095.03906.61.
- [7] A. Popescu, S. Mihaiu, S. Zuca, Microstructure and Electrochemical Behaviour of some SnO₂-based Inert Electrodes in Aluminium Electrolysis, *Zeitschrift Für Naturforsch. A.* 57a (2002) 71–75. doi:10.1515/zna-2002-9-1010.
- [8] M.J. Sánchez-Rivera, J.J. Giner-Sanz, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, CuO improved (Sn,Sb)O₂ ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 16 (2019) 1274–1285. doi:10.1111/ijac.13149.

- [9] D.L. Trimm, A. Stanislaus, The control of pore size in alumina catalyst supports: A review, *Appl. Catal.* 21 (1986) 215–238. doi:10.1016/S0166-9834(00)81356-1.
- [10] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13362–13407. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00361.
- [11] E.E.A. El Aal, Cyclic voltammetric behavior of the lead electrode in sodium sulfate solutions, *J. Power Sources.* 102 (2001) 233–241.
- [12] S.W. da Silva, E.M.. Ortega, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin, *J. Electroanal. Chem.* 832 (2019) 112–120. doi:10.1016/j.jelechem.2018.10.049.
- [13] A.I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 187–195. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.147.
- [14] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, J.L. Vázquez, Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5036–5043. doi:10.1021/jp037480b.
- [15] D. Shao, W. Yan, X. Li, H. Yang, H. Xu, A highly stable Ti/TiH_x/Sb-SnO₂ anode: Preparation, characterization and application, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 3898–3907. doi:10.1021/ie403768f.
- [16] H. yang Ding, Y. jie Feng, J. feng Liu, Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4920–4923. doi:10.1016/j.matlet.2007.03.073.
- [17] Q. Zhuo, S. Deng, B. Yang, J. Huang, G. Yu, Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2973–2979. doi:10.1021/es1024542.

- [18] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios del Análisis Instrumental* (6ª Edición), Cengage Learning, México, 2008.
- [19] U. Neugebauer, A. Szeghalmi, M. Schmitt, W. Kiefer, J. Popp, U. Holzgrabe, Vibrational spectroscopic characterization of fluoroquinolones, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 61 (2005) 1505–1517. doi:10.1016/j.saa.2004.11.014.
- [20] Y. Zhang, C. Rong, Y. Song, Y. Wang, J. Pei, X. Tang, R. Zhang, K. Yu, Oxidation of the antibacterial agent norfloxacin during sodium hypochlorite disinfection of marine culture water, *Chemosphere.* 182 (2017) 245–254. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.05.023.
- [21] S. Zhou, S. Zhang, F. Liu, J. Liu, J. Xue, D. Yang, C.-T. Chang, ZnO nanoflowers photocatalysis of norfloxacin: Effect of triangular silver nanoplates and water matrix on degradation rates, *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* 328 (2016) 97–104. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.03.037.
- [22] V. Čaplar, Z. Mikotić-Mihun, H. Hofman, J. Kuftinec, F. Kajfež, Atenolol, *Anal. Profiles Drug Subst.* 13 (1984) 1–25.
- [23] A. Weich, D.C. De Oliveira, J. De Melo, K. Goebel, C.M.B. Rolim, Validation of UV spectrophotometric and HPLC methods for quantitative determination of atenolol in pharmaceutical preparations, *Lat. Am. J. Pharm.* 26 (2007) 765–770.
- [24] A. Gölcü, New, simple, and validated UV-spectrophotometric method for the estimation of some beta blockers in bulk and formulations, *J. Anal. Chem.* 63 (2008) 538–543. doi:10.1134/S106193480806004X.
- [25] M. Tamaro, V. Fiandra, M.C. Mascolo, A. Salluzzo, C. Riccio, A. Lancia, Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous suspension of new recyclable catalysts based on titanium dioxide, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 3224–3234. doi:10.1016/j.jece.2017.06.026.

- [26] R.M. Fernández-Domene, G. Roselló-Márquez, R. Sánchez-Tovar, B. Lucas-Granados, J. García-Antón, Photoelectrochemical removal of chlorfenvinphos by using WO₃ nanorods: Influence of annealing temperature and operation pH, *Sep. Purif. Technol.* 212 (2019) 458–464. doi:10.1016/j.seppur.2018.11.049.
- [27] J.L. Acero, F.J. Real, F. Javier Benitez, A. González, Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes, *Water Res.* 42 (2008) 3198–3206. doi:10.1016/j.watres.2008.03.016.
- [28] M.J. Shaw, P.R. Haddad, The determination of trace metal pollutants in environmental matrices using ion chromatography, *Environ. Int.* 30 (2004) 403–431. doi:10.1016/j.envint.2003.09.009.
- [29] C. Zhang, X. Du, Z. Zhang, D. Fu, The peculiar roles of sulfate electrolytes in BDD anode cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) E85–E89.
- [30] M. Murugananthan, S.S. Latha, G.B. Raju, S. Yoshihara, Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 56–62. doi:10.1016/j.seppur.2011.03.011.
- [31] D.M. de Araújo, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, C.A. Martínez-Huitle, Improving the catalytic effect of peroxodisulfate and peroxodiphosphate electrochemically generated at diamond electrode by activation with light irradiation, *Chemosphere.* 207 (2018) 774–780. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.121.
- [32] F.P. Del Greco, F. Kaufman, Lifetime and reactions of OH radicals in discharge-flow systems, *Discuss. Faraday Soc.* 33 (1962) 128–138. doi:10.1039/DF9623300128.
- [33] R. Roots, S. Okada, Estimation of Life Times and Diffusion Distances of Radicals Involved in X-Ray-Induced DNA Strand Breaks or Killing of Mammalian Cells, *Radiat. Res.* 64 (1975) 306–320.

- [34] T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 10–16. doi:10.1016/j.cej.2012.11.007.
- [35] S. Velazquez-Peña, C. Sáez, P. Cañizares, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, C. Barrera-Díaz, M.A. Rodrigo, Production of oxidants via electrolysis of carbonate solutions with conductive-diamond anodes, *Chem. Eng. J.* 230 (2013) 272–278. doi:10.1016/j.cej.2013.06.078.
- [36] G. Eisenberg, Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15 (1943) 327–328. doi:10.1021/i560117a011.
- [37] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.-J. Aaron, Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton”, *Chemosphere.* 73 (2008) 1550–1556. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.082.
- [38] A.N.A. Heberle, S.W. da Silva, C.R. Klauk, J.Z. Ferreira, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation, *J. Catal.* 351 (2017) 136–145. doi:10.1016/j.jcat.2017.04.011.
- [39] G. Castillo, ed., *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones.*, IMTA, IDRC, 2004.
- [40] C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, 2010.
- [41] A. Özcan, Y. Şahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan, Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency, *Water Res.* 42 (2008) 2889–2898. doi:10.1016/j.watres.2008.02.027.

- [42] A.A. Özcan, A. Özcan, Investigation of applicability of Electro-Fenton method for the mineralization of naphthol blue black in water, *Chemosphere*. 202 (2018) 618–625. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.03.125.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

1 Introducción

En la primera parte de este capítulo se lleva a cabo la caracterización de los electrodos cerámicos basados en SnO₂ dopados con antimonio mediante un análisis de voltamperometría de barrido lineal para la obtención de los potenciales de descarga del oxígeno y su posterior comparación con los obtenidos a las mismas condiciones de ensayo para un electrodo activo (de Pt) y otro inactivo (de BDD). Además, se lleva a cabo un ensayo de estabilidad a la polarización anódica en ácido sulfúrico para estos electrodos cerámicos.

Una vez caracterizados los electrodos, se seleccionan las condiciones de sinterización que proporcionan mejores resultados para fabricar electrodos de mayor tamaño y utilizarlos como ánodos en los procesos de oxidación avanzada de tres contaminantes emergentes (CEs) presentes en los efluentes de las EDARs: el Norfloxacinó, el Atenolol y el Clorfenvinfos. Durante estos ensayos se estudia la influencia de la densidad de corriente aplicada, la configuración del reactor y la concentración del Na₂SO₄ como electrolito soporte sobre los procesos de degradación y mineralización de estos compuestos. Además, los resultados se comparan con los obtenidos para un electrodo comercial inactivo de BDD. También se realizan medidas para cuantificar la generación de persulfatos y peróxido de hidrógeno electrogenerados en estos ensayos de electro-oxidación, así como los aniones y cationes inorgánicos de bajo peso molecular. Finalmente, se lleva a cabo un análisis de ecotoxicidad de las muestras iniciales y las tratadas en cada apartado, mediante los métodos *Vibrio Fischeri* y *Lactuca Sativa*.

2 Caracterización electroquímica y ensayos de estabilidad

2.1 Obtención del potencial de descarga del oxígeno mediante voltametría

Como paso previo al estudio de la degradación electroquímica de los contaminantes emergentes, se caracteriza el comportamiento de los nuevos electrodos cerámicos de SnO₂ dopados con Sb aplicando la técnica de voltametría de barrido lineal. Esta técnica se aplica a los electrodos cerámicos EC1 sinterizados a diferentes temperaturas (1050, 1150, 1250 y 1250 °C); a un electrodo de Pt (electrodo activo); y a un electrodo de BDD (inactivo). Como ya se ha indicado en el *Capítulo III* de la presente tesis, a partir de los voltagramas obtenidos es posible calcular el potencial de descarga del oxígeno (E_{O_2}). La Figura 4. 1 muestra los voltagramas obtenidos para los diferentes electrodos. Mediante la extrapolación de la línea que se obtiene a los potenciales más elevados se determina el E_{O_2} , tal como se muestra en la Figura 4. 1.

En la Figura 4. 1a se comparan los electrodos de Pt, de BDD y el electrodo cerámico EC1 sinterizado a 1150 °C. En ella se observa como el electrodo activo, el de Pt, es el que menor E_{O_2} presenta, con un valor de 1.6 V aproximadamente. Por el contrario, con el electrodo inactivo de BDD se obtiene el mayor valor de E_{O_2} , de 2.5 V. El electrodo cerámico presenta un valor intermedio. La Figura 4. 1b muestra los voltagramas obtenidos para los electrodos cerámicos sinterizados a diferentes temperaturas.

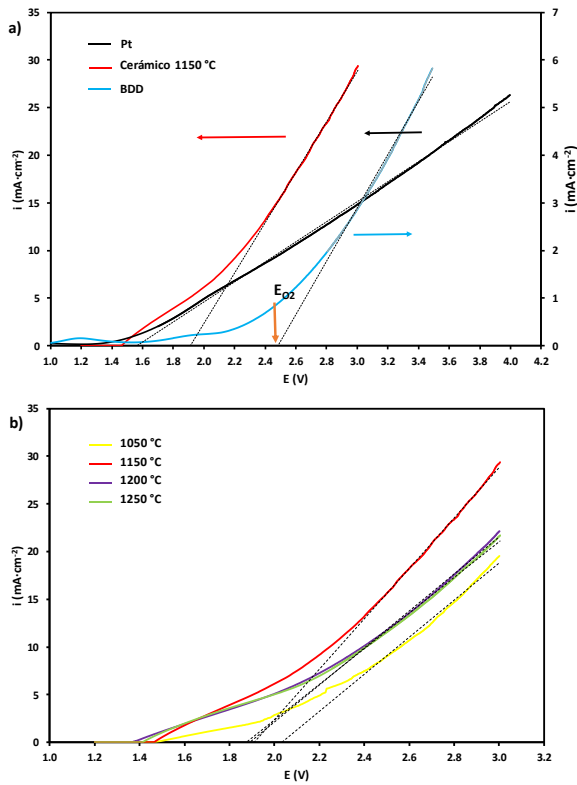


Figura 4. 1. Voltametrías de barrido lineal en 0.014 M de Na_2SO_4 para: a) los diferentes materiales de electrodo y b) los electrodos EC1 sinterizados a diferentes temperaturas.

En la Tabla 4. 1 se recogen los valores del E_{O_2} obtenidos a partir de las figuras anteriores. El parámetro E_{O_2} de los electrodos cerámicos disminuye cuando la temperatura de sinterización aumenta. Este hecho está relacionado con su resistividad (ρ), ya que, como se muestra en la Tabla 3. 2 del *Capítulo III* de la presente Tesis, la resistividad es menor cuanto mayor es la temperatura de sinterización.

En cuanto a los diferentes materiales de electrodo, el electrodo de Pt presenta el menor valor de E_{O_2} , por lo que es el electrodo con mayor actividad electrocatalítica para la reacción de evolución del oxígeno. Por el contrario, el electrodo de BDD es el que menor tendencia presenta a la formación del oxígeno, ya que necesita un mayor potencial para que se favorezca esta reacción, por lo que su ventana

electroquímica es la más amplia. Por este motivo, el electrodo de BDD es uno de los materiales que mejores resultados proporciona para la degradación electroquímica de compuestos orgánicos presentes en agua residuales [1,2]. Los electrodos cerámicos presentan valores intermedios. Esta tendencia obtenida es consistente con la observada en otro estudio con condiciones similares [3,4], donde se obtuvieron valores de E_{O_2} de 1.8 V con el electrodo de Pt; 2.1 V con el electrodo cerámico de SnO_2 sinterizado a la temperatura máxima de 1200 °C; y de 3.2 V con el electrodo de BDD.

Tabla 4. 1 Valores del potencial de descarga del oxígeno (E_{O_2}) obtenidos en 0.014 M de Na_2SO_4 .

	1050 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C	Pt	BDD
E_{O_2} (V)	2.033	1.911	1.889	1.873	1.561	2.500

2.2 Ensayos de vida útil

Es fundamental que los ánodos utilizados en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada presenten una elevada estabilidad a la polarización anódica. Por ello, en este apartado se han llevado a cabo ensayos acelerados de vida útil para los nuevos electrodos cerámicos basados en SnO_2 dopado con antimonio. La Figura 4. 2 muestra un ejemplo de la evolución del potencial de celda (V) en función del tiempo (días) durante 70 días, obtenido con el electrodo cerámico sinterizado a una temperatura máxima de 1200 °C, a una densidad de corriente aplicada de 100 mA·cm⁻² y en una disolución de 0.5 M de H_2SO_4 .

El valor inicial del potencial de celda es de 3.7 V, pero durante las primeras horas del ensayo este valor sube hasta 5 V. Este valor elevado de voltaje puede deberse a que la estructura porosa del electrodo se satura con el O_2 formado, por lo que presenta mayor resistencia. Una vez se estabiliza en 5 V, el potencial va aumentando muy lentamente

con el tiempo, sin mostrar a penas oscilaciones. Para los otros electrodos cerámicos se obtuvieron resultados similares.

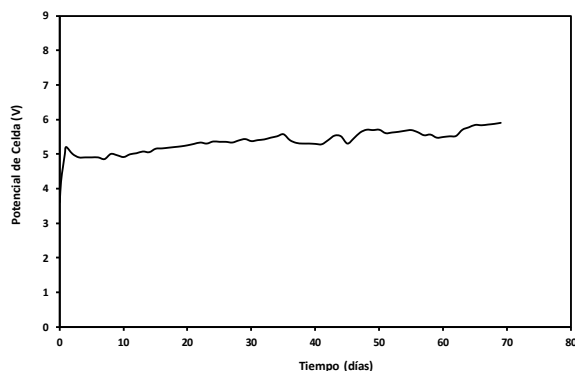


Figura 4. 2. Curva del potencial de celda en función del tiempo obtenida durante el ensayo de vida útil para el electrodo cerámico basado en SnO_2 dopado con antimonio sinterizado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Los electrodos más comunes de SnO_2 dopados con antimonio utilizados en los procesos de electro-oxidación poseen un sustrato de titanio (Ti/Sb-SnO_2) [5]. Para las mismas condiciones de densidad de corriente y electrolito utilizadas en la presente tesis, estos electrodos presentaron tiempos de vida útil de 12.1 horas [6]. Este valor del tiempo de vida es mucho menor que el alcanzado en este trabajo, por lo que se corrobora que el sustrato cerámico mejora considerablemente la estabilidad de los electrodos basados en SnO_2 .

En la bibliografía se han encontrado diferentes trabajos cuyo propósito era mejorar el tiempo de vida útil de los electrodos de SnO_2 más comunes (Ti/Sb-SnO_2). Xue et al. [7] estudiaron la influencia de la estructura del sustrato a $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en 1 M de H_2SO_4 , y comprobaron que el sustrato poroso presenta una mayor vida útil en comparación con un sustrato plano y otro mallado, siendo los tiempos de vida útil de 105, 20 y 9 minutos, respectivamente. Otra posible mejora es la incorporación de una capa intermedia entre el titanio y el dióxido de estaño. Correa-Lozano et al. [8] demostraron que la adición de IrO_2

como capa intermedia aumenta el tiempo de vida del electrodo desde 12 h hasta 900 h a una densidad de corriente de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en 1 M H_2SO_4 , mientras que Shao et al. [9] lograron alcanzar un tiempo de vida útil de 72 horas a $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en 0.5 M H_2SO_4 con la adición de una capa intermedia basada en hidruro de titanio al electrodo Ti/Sb-SnO₂. La adición de metales también puede mejorar la estabilidad de este tipo de electrodo. Así, Zhuo et al. [10] consiguieron doblar el tiempo de vida del ánodo (hasta 0.8 horas, a $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en 0.5 M H_2SO_4) mediante la adición de bismuto, mientras que Li et al. [11], añadiendo níquel, junto con el antimonio, como co-dopante, lograron aumentarlo de 2.8 h hasta 8 horas aplicando una densidad de corriente de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en una disolución de 1 M H_2SO_4 . Según Ding et al. [12], el método de preparación para la misma composición de electrodo también influye en su estabilidad, ya que electrodos obtenidos por electrodeposición alcanzaron una mayor vida útil (15 horas) que otros preparados por el método “dip-coating” (10 minutos) para unas condiciones de ensayo de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 1 M de H_2SO_4 . Observando estos resultados, se puede concluir que los nuevos electrodos estudiados en la presente tesis mejoran de forma considerable la estabilidad frente a la oxidación con respecto a otros electrodos basados en SnO₂.

3 Estudio voltamétrico en presencia de los contaminantes emergentes

En este punto se ha evaluado el comportamiento electroquímico de los CE's objeto de estudio sobre los electrodos cerámicos de SnO₂ y el electrodo de BDD mediante la técnica de voltametría cíclica para diferentes concentraciones de cada compuesto. A continuación, se presentan los resultados obtenidos con el NOR y el ATL, ya que con el CVP no se observaron señales correspondientes a la oxidación directa del compuesto en el rango de potenciales de trabajo.

3.1 Estudio voltamétrico del Norfloxacin

La Figura 4. 3 muestra los voltagramas obtenidos para disoluciones de NOR a diferentes concentraciones en medio Na_2SO_4 0.014 M. Utilizando el electrodo de BDD como ánodo (Figura 4. 3a) se aprecian dos picos en 1.3 V y 1.7 V vs Ag/AgCl, que aumentan con la concentración de NOR. Estos resultados están en concordancia con los observados por otros autores [13], donde asocian estos picos a la oxidación inicial del compuesto y a la de sus intermedios en la superficie anódica mediante un proceso de oxidación directa. Además, se observó un tercer pico en 2.1 V vs Ag/AgCl para todas las disoluciones, incluso en ausencia de NOR. Según la bibliografía, este pico está asociado a la oxidación de los sulfatos [14,15].

En los voltagramas obtenidos con el electrodo cerámico sinterizado a 1200 °C (Figura 4. 3b), solo fue posible observar un pico a 1.7 V vs Ag/AgCl que aumenta con la concentración del NOR. El pico que aparece a 1.3 V en el electrodo de BDD no se observó con el electrodo cerámico, y esto puede deberse a la elevada histéresis que presenta este electrodo. Esta histéresis es típica de los electrodos porosos y se debe a la elevada capacitancia que presentan. Con el resto de los electrodos cerámicos el comportamiento observado es similar al sinterizado a 1200 °C.

Para ambos electrodos se produce un desplazamiento de los picos hacia potenciales de electrodo más positivos a medida que aumenta la concentración de NOR. Este hecho puede deberse a que a medida que aumenta la concentración de NOR, la competencia entre las reacciones de oxidación directa del NOR en la superficie del electrodo, y las reacciones de oxidación del NOR llevadas a cabo por los iones persulfato y radicales $\cdot\text{OH}$ electrogenerados previamente es mayor [16].

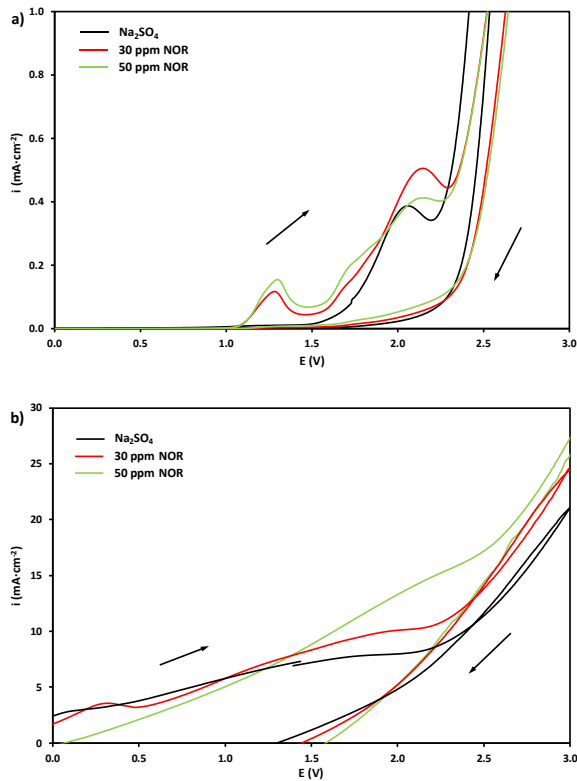


Figura 4. 3. Voltametrías cíclicas del NOR en medio Na₂SO₄ 0.014 M usando como ánodos a) el electrodo de BDD y b) el electrodo cerámico sinterizado a 1200 °C.

3.2 Estudio voltamétrico del Atenolol

El comportamiento electroquímico del electrodo de BDD y del electrodo cerámico de SnO₂ sinterizado a 1200 °C durante la oxidación del ATL en una disolución de 0.014 M de Na₂SO₄ se presenta en la Figura 4. 4. Con el electrodo de BDD (Figura 4. 4a), para las disoluciones que contenían ATL (en concentraciones de 50, 100 y 500 ppm) se observaron 3 picos a 1.33, 1.47 y 1.78 V vs. Ag/AgCl que aumentaron con la concentración, demostrando así la oxidación directa en la superficie anódica de este compuesto. Igual que ocurre con el NOR, a mayores concentraciones los picos se desplazan hacia potenciales más positivos indicando así la interacción con el medio. El pico de la

oxidación de los sulfatos observado para el NOR con este electrodo 2.1 V vs Ag/AgCl (Figura 4. 3a), solo se aprecia en ausencia del ATL.

En cuanto a los voltagramas obtenidos con el electrodo cerámico sinterizado a 1200 °C (Figura 4. 4b), solo se observaron dos picos, a 1.5 y 1.78 V vs Ag/AgCl, aunque estos picos son menos pronunciados que los obtenidos con el electrodo de BDD debido a la elevada histéresis que presentan los electrodos cerámicos. El comportamiento observado con los electrodos cerámicos sinterizados a las otras temperaturas es similar al sinterizado a 1200 °C.

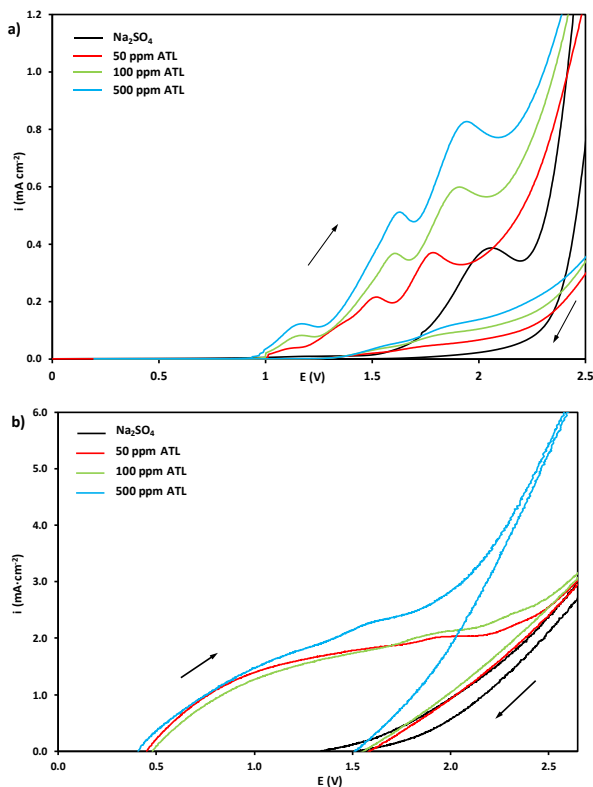


Figura 4. 4. Voltametrías cíclicas del ATL en medio Na_2SO_4 0.014 M utilizando como ánodos a) el electrodo de BDD y b) el electrodo cerámico sinterizado a 1200 °C.

4 Efecto de la temperatura de sinterización de los electrodos sobre los procesos de electro-oxidación

Una vez estudiado el comportamiento electroquímico de los electrodos cerámicos sinterizados a diferentes temperaturas, se llevaron a cabo ensayos de oxidación electroquímica con estos electrodos, utilizando el NOR como contaminante emergente. El objetivo de estos ensayos fue estudiar la viabilidad de estos electrodos como ánodos en los procesos de oxidación avanzada y seleccionar la temperatura de sinterización del electrodo que mejor comportamiento presente. Posteriormente estos resultados se compararon con los obtenidos con un electrodo comercial de BDD. La Tabla 4. 2 muestra los distintos ensayos llevados a cabo.

Tabla 4. 2. Estudio de la influencia de la temperatura de sinterización de los electrodos cerámicos EC1 en una disolución de 100 ppm de NOR en 0.014 M de Na₂SO₄.

Modo de trabajo	I (mA·cm ⁻²)	Electrodo	
Galvanostático	15 mA·cm ⁻²	1050 °C	
		1150 °C	
		1200 °C	
		1250 °C	
	5 mA·cm ⁻²	1200 °C	
			10 mA·cm ⁻²
			20 mA·cm ⁻²
			10 mA·cm ⁻²
Potenciostático	2.5 V	1200 °C	
		BDD ₂₅₀₀ /Nb	
	3 V	1200 °C	
		BDD ₂₅₀₀ /Nb	

La Figura 4. 5 muestra los resultados obtenidos para los diferentes electrodos cerámicos aplicando una densidad de corriente constante de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En esta figura se puede observar cómo la concentración relativa del NOR presenta una disminución exponencial con el tiempo para todos los electrodos cerámicos. Por tanto, tal y como se explicó en el *Capítulo 1* de la presente Tesis, la evolución exponencial puede deberse a que el proceso está limitado por la transferencia de materia o por la reacción química de oxidación del CE mediante los radicales $\cdot\text{OH}$. Como se considera que el sistema se encuentra perfectamente agitado, para la densidad de corriente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, inicialmente, el proceso está limitado por la reacción química de oxidación del NOR. Además, también puede observarse que la degradación del NOR presenta valores similares para los distintos electrodos, excepto para el electrodo sinterizado a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta diferencia podría atribuirse a las diferentes microestructuras de los electrodos cerámicos (Figura 3. 3). Este hecho hace que el área activa difiera del área geométrica (1 cm^2) para cada electrodo y, por tanto, aunque la densidad de corriente aplicada referida al área geométrica sea la misma, la densidad de corriente efectiva podría ser diferente para cada electrodo. Además, como se puede comprobar en la Tabla 3. 2, el electrodo sinterizado a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta el menor volumen total de poro y la mayor densidad aparente, lo que se traduce en la menor superficie efectiva de reacción.

La Figura 4. 5b muestra la evolución de la concentración relativa del TOC con el tiempo. En ella se puede observar cómo con el electrodo sinterizado a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ se logra una mayor oxidación de la materia orgánica. Por el contrario, con los electrodos sinterizados a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ la mineralización de la materia orgánica es menor. Comparando ambas evoluciones se observa que el grado de degradación del NOR alcanzado es mayor que el de mineralización, indicativo de que el NOR no se oxida directamente a CO_2 .

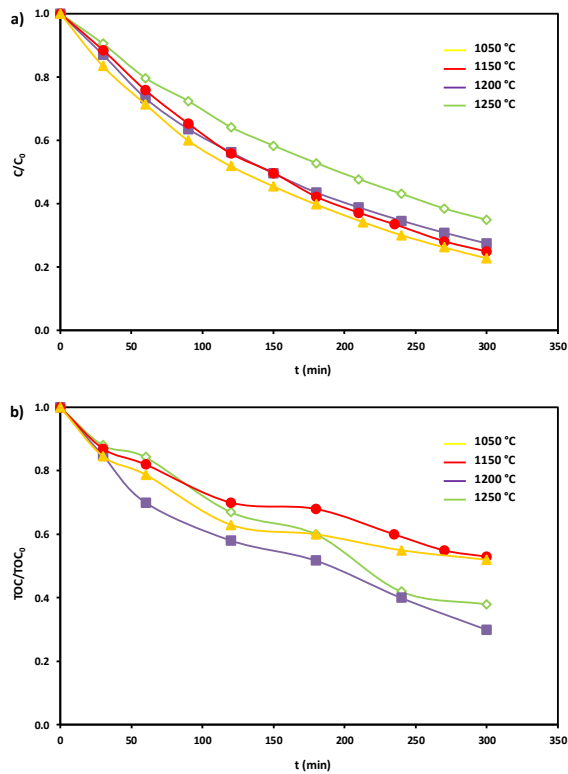


Figura 4. 5 Efecto de la temperatura de sinterización sobre la evolución de la concentración relativa a) del NOR y b) del TOC con el tiempo para los electrodos EC1 a una densidad de corriente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Una vez analizada la influencia de la temperatura de sinterización en modo galvanostático, se procedió al estudio de la influencia de la intensidad aplicada para un mismo electrodo (Figura 4. 6), en concreto el electrodo de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que como se puede comprobar en las figuras anteriores presenta buenas características como ánodo para degradar y mineralizar el NOR por vía electroquímica, además de que presenta buenas propiedades estructurales, buena resistencia mecánica y la menor resistividad eléctrica. La Figura 4. 6a muestra que, a mayor densidad de corriente aplicada, mayor es la degradación de NOR, a pesar de que al aumentar de 15 a $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ apenas se observan diferencias. Esto puede deberse a que al aumentar la densidad de corriente puede pasar a limitar la velocidad de

transferencia de materia (Ecuación 1.15) además de que pueden producirse reacciones secundarias en mayor medida (Ecuaciones 1.5 y 1.6). En la evolución del TOC con el tiempo (Figura 4. 6b), también se observa que a mayor intensidad se obtiene mayor mineralización del NOR, excepto para $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ debido probablemente a la mayor contribución de reacciones secundarias, tal y como se ha comentado anteriormente.

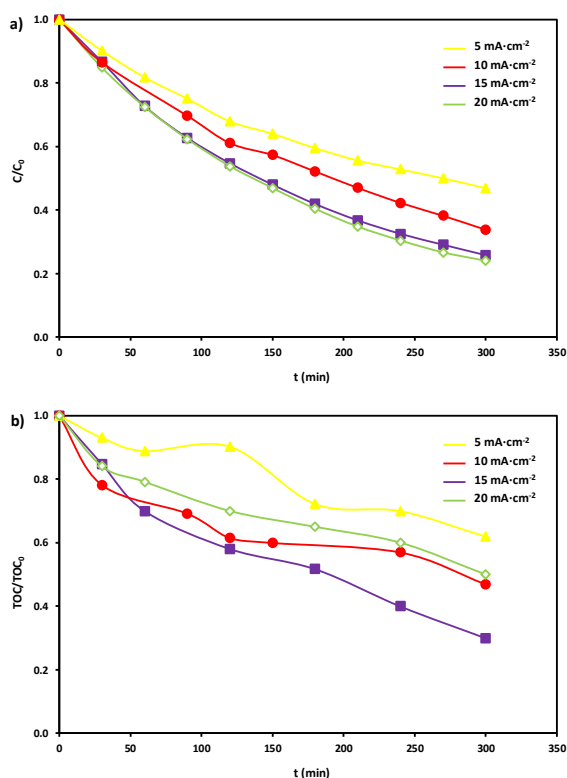


Figura 4. 6. Efecto de la densidad de corriente sobre la evolución de la concentración relativa a) del NOR y b) del TOC con el tiempo para el electrodo EC1 sinterizado a $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para contrastar la viabilidad de los electrodos cerámicos respecto a la degradación del NOR, se llevaron a cabo ensayos en modo galvanostático, a las mismas densidades de corriente que con el

electrodo EC1 sinterizado a 1200 °C, pero utilizando el electrodo comercial de BDD₂₅₀₀/Nb. Los resultados obtenidos se comparan en la Figura 4. 7. En dicha figura se observa que para las densidades de corriente más bajas no hay apenas diferencias de comportamiento entre ambos electrodos, pero a la mayor densidad de corriente (20 mA·cm⁻²) el electrodo de BDD presenta mejor comportamiento en cuanto a la degradación del NOR.

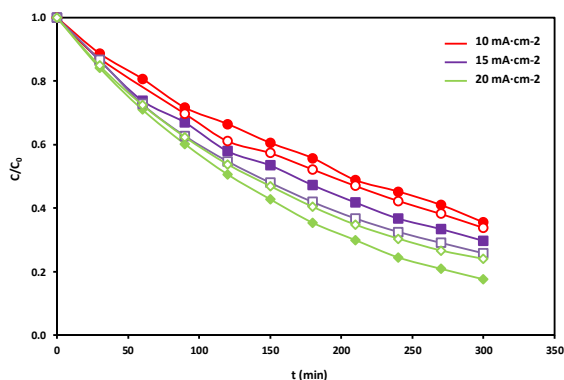


Figura 4. 7. Efecto de la densidad de corriente sobre la evolución de la concentración relativa del NOR con el tiempo. Los puntos sólidos corresponden al electrodo de BDD y los puntos vacíos al electrodo EC1 sinterizado a 1200 °C.

La degradación electroquímica del NOR también se ha estudiado en modo potencioestático a potenciales de electrodo de 2.5 V y 3 V vs Ag/AgCl, para el electrodo cerámico sinterizado a 1200 °C y el electrodo de BDD. En la Figura 4. 8 se observa que a mayor potencial aplicado mayores son las velocidades de degradación y mineralización del antibiótico para ambos electrodos. Este hecho se debe a que cuando se aplica un mayor potencial, la intensidad resultante aumenta (de 11.4 a 17 mA para el electrodo de BDD, y de 22.3 a 35 mA para el electrodo cerámico), y como ya se comprobó anteriormente cuanto mayor es la intensidad aplicada, el grado de degradación y de mineralización del CE es mayor.

Para un potencial aplicado de 2.5 V, con el electrodo de BDD se alcanza una degradación del NOR del 80%, mientras que con el electrodo cerámico el porcentaje de eliminación del NOR es del 73.5%. En cuanto a la evolución del TOC, los dos electrodos presentan valores similares.

Finalmente, utilizando el electrodo de BDD para un potencial aplicado de 3 V se alcanza una degradación del antibiótico del 90% y se elimina el 60% de TOC. En el caso del electrodo cerámico se obtiene un valor de eliminación del NOR del 94% mientras que la mineralización es del 50%.

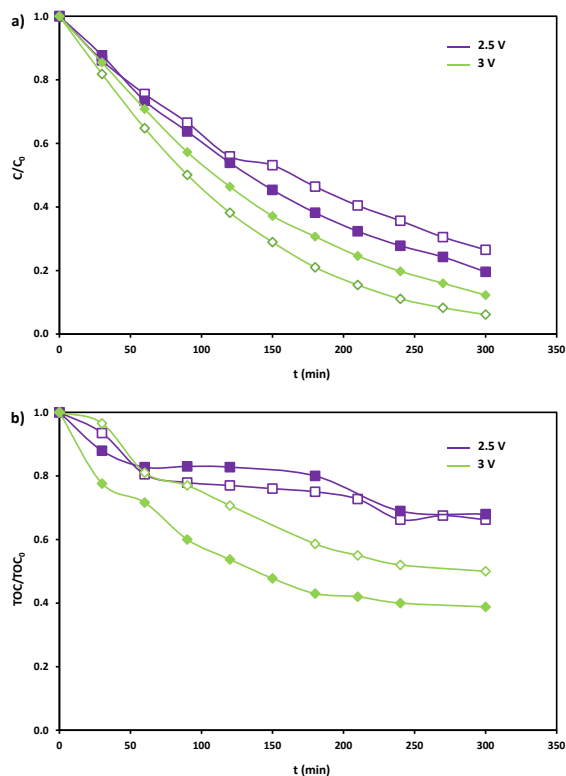


Figura 4. 8. Efecto del potencial aplicado sobre la evolución de la concentración relativa a) del NOR y b) del TOC. Los puntos sólidos corresponden al electrodo de BDD y los puntos vacíos al electrodo EC1 sinterizado a 1200 °C.

La evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo, además de permitir determinar cuantitativamente la concentración del CE en cada instante, puede dar una idea de si se forman o no intermedios que absorben en el rango estudiado de longitudes de onda. La Figura 4. 9 muestra la evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo de electrólisis para un potencial aplicado de 3 V. Como ya se comentó en el *Capítulo III* de la presente Tesis Doctoral, el espectro UV/VIS del NOR presenta dos bandas de absorbancia características, la primera y más destacada por su altura se encuentra a 277 nm, y otra más pequeña, característica de las quinolonas, formada por dos subpicos, ente 315 y 329 nm [17].

Para ambos electrodos se observa que en general la absorbancia disminuye con el tiempo en todo el intervalo de longitudes de onda analizado. Sin embargo, mientras que en el electrodo de BDD la disminución de la absorbancia con el tiempo es similar en todo el intervalo de longitudes de onda (Figura 4. 9b), con el electrodo cerámico, a partir de los 120 minutos, se observa que aparece una nueva banda a una longitud de onda de 260 nm (Figura 4. 9a). Además, la banda del espectro UV/VIS de entre 200 y 220 nm en el caso del electrodo de BDD disminuye con el tiempo, mientras que en el caso del electrodo cerámico permanece constante o incluso aumenta con el tiempo. Estas diferencias se deben a la formación de ácidos orgánicos de cadena corta que no se llegan a degradar completamente en el caso del electrodo cerámico [13].

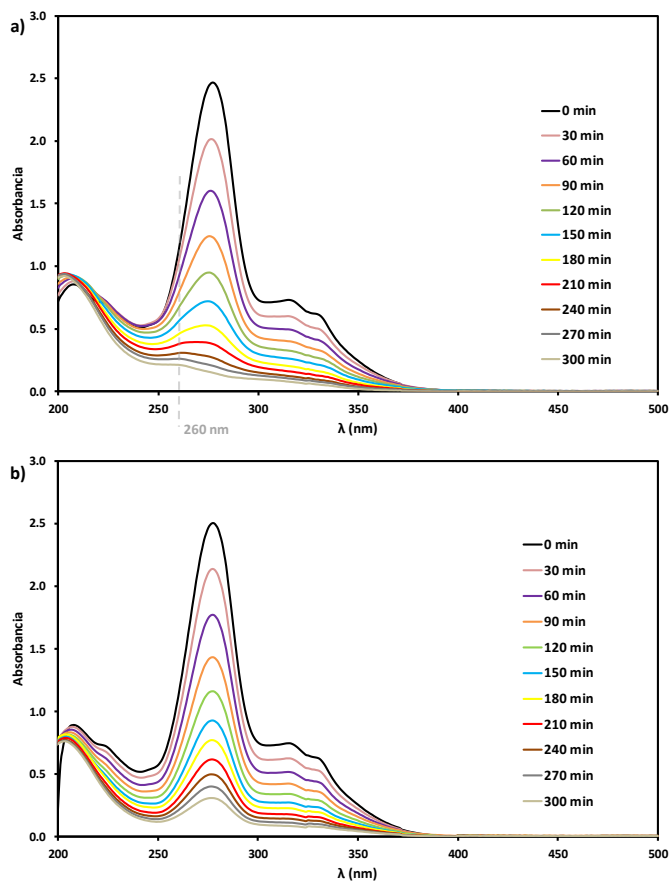


Figura 4. 9. Evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo de electrólisis para un potencial aplicado de 3 V utilizando como ánodos los electrodos a) EC1 sinterizado a 1200 °C y b) BDD.

5 Ensayos de electro-oxidación sobre los diferentes contaminantes emergentes

Una vez estudiado el comportamiento electroquímico de los electrodos cerámicos y el efecto de las condiciones de sinterización sobre la degradación y mineralización del NOR, se decidió fabricar electrodos cerámicos de mayor tamaño (80x20x5 mm) sinterizados a 1200 °C (EC2). Se seleccionó esta temperatura ya que el electrodo EC1 sinterizado a 1200 °C presenta una baja resistividad (Tabla 3. 3), una buena resistencia mecánica y un buen comportamiento electroquímico para ser utilizado como ánodo en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (Figuras 4. 6, 4. 7 y 4. 8). Estos ensayos se llevaron a cabo en modo galvanostático utilizando dos configuraciones de reactor electroquímico: un reactor con un único compartimento y otro con dos compartimentos separados mediante una membrana de intercambio catiónico. Además, estos ensayos se realizaron también con el electrodo comercial de BDD dopado con 2500 ppm de boro en base de niobio (BDD₂₅₀₀/Nb). Para los diferentes contaminantes emergentes se han aplicado las densidades de corriente de 33, 50 y 83 mA·cm⁻² y, adicionalmente, para el CVP en ausencia de membrana se ha estudiado un valor de *i* menor, en concreto de 17 mA·cm⁻². En la Tabla 4. 3 se muestran las condiciones de los ensayos llevados a cabo en este apartado.

Tabla 4. 3 Condiciones de los ensayos llevados a cabo para el estudio de la degradación electroquímica de los CEs en medio Na_2SO_4 0.014 M usando como ánodos el electrodo de BDD y el electrodo cerámico EC2.

Configuración del reactor	Electrodo	i ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Sin membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	17*
		33
		50
		83
	Cerámico EC2	17*
		33
		50
		83
Con membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	33
		50
		83
	Cerámico EC2	33
		50
		83

*solo para el CVP

5.1 Estudio de la degradación electroquímica del Norfloxacin

En primer lugar, se estudió la degradación del NOR en el reactor sin dividir para ambos electrodos a las diferentes densidades de corriente (Figura 4. 10). Como puede observarse la velocidad de degradación del NOR aumenta con la densidad de corriente aplicada para los dos tipos de electrodos. Este hecho se debe principalmente al aumento en la generación de especies oxidantes, especialmente los radicales $\cdot\text{OH}$ formados en la superficie del electrodo, de tal forma que mejora la eliminación de los contaminantes orgánicos [18].

En la Figura 4. 10a se observa que utilizando el electrodo de BDD, el NOR se elimina completamente a los 180 y 120 min para las i de 50 y 83 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, y para la menor densidad de corriente aplicada se consigue una degradación del 99.1% tras las 4 horas de

electrólisis. Sin embargo, con el electrodo cerámico solo se alcanza la degradación completa aplicando $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a los 210 min, mientras que para 33 y $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se consigue eliminar un 85.4% y 96% de NOR respectivamente, tras el tiempo de ensayo.

El electrodo de BDD presenta un sobrepotencial para la formación del O_2 más elevado que el electrodo EC2, tal como quedó confirmado con los voltagramas obtenidos anteriormente (Figura 4. 1a y Tabla 4. 1). Esto se traduce en una mayor generación de radicales $\cdot\text{OH}$, y teniendo en cuenta que la interacción de éstos con la superficie del electrodo de BDD es más débil que con el electrodo cerámico, tal y como ha sido confirmado en otros estudios [19], hace que el electrodo de BDD sea más eficiente en la degradación del NOR.

La Figura 4. 10b muestra la evolución de la concentración relativa del NOR frente a la carga aplicada por unidad de volumen en el reactor sin membrana para los dos tipos de ánodos. Es importante destacar que las curvas obtenidas a todas las densidades de corriente aplicadas se solapan para los dos electrodos, por tanto, con un mismo electrodo se necesita la misma Q para eliminar una cantidad determinada de NOR.

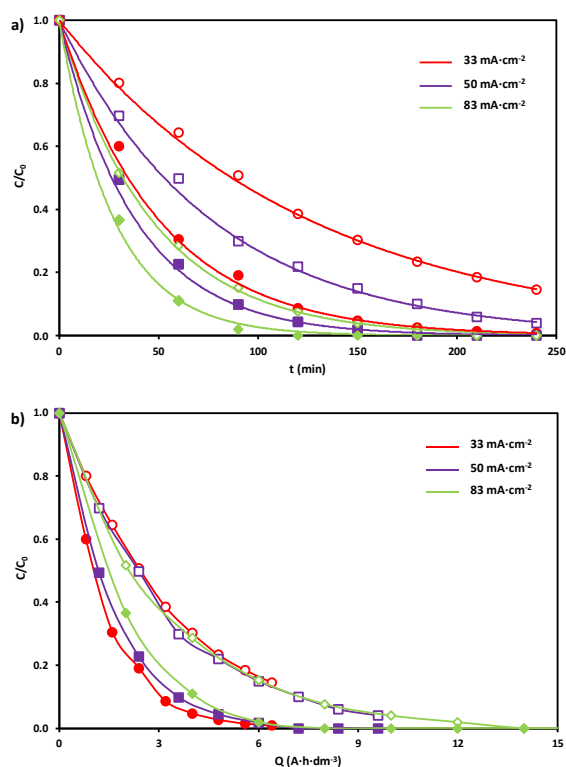


Figura 4. 10. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la concentración relativa del NOR en función a) del tiempo y b) de la carga aplicada por unidad de volumen para el reactor sin membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

Una vez estudiada la degradación del NOR en el reactor de un único compartimento, se realizaron los mismos ensayos en el reactor de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico (Figura 4. 11). En cuanto a la densidad de corriente aplicada y el tipo de electrodo, las conclusiones son las mismas que con el reactor sin dividir, siendo el electrodo de BDD el electrodo que más rápido degrada el NOR debido a la baja interacción de su superficie con los radicales $\cdot\text{OH}$. Para los dos electrodos, al aumentar la densidad de corriente se favorece la formación de especies oxidantes, por lo que el grado de degradación alcanzado de este antibiótico es mayor. Además, se vuelve a cumplir el solapamiento de las curvas para cada

electrodo en función de Q. Por tanto, para estas condiciones de ensayo, se necesita la misma carga eléctrica para eliminar una cantidad determinada de NOR para un mismo electrodo.

Sin embargo, comparando ambos reactores se observa que el NOR se degrada más rápidamente en el reactor dividido. El electrodo de BDD logra eliminar por completo este antibiótico a los 120, 90 y 60 minutos aplicando unas densidades de corriente de 33, 50 y 83 mA·cm⁻², respectivamente, mientras que con el electrodo cerámico para 50 y 83 mA·cm⁻² el antibiótico se elimina completamente a los 240 y 210 minutos, respectivamente. Esta mejora se debe a que la presencia de la membrana evita la reducción tanto de los compuestos con elevado poder oxidante que se han podido formar en el ánodo por oxidación del electrolito soporte, como pueden ser los iones S₂O₈²⁻, así como de los compuestos formados a partir de la oxidación del NOR, que podrían llegar al cátodo y reducirse.

Además, el uso de la membrana conlleva que en el compartimento anódico el pH disminuya, alcanzando valores próximos a 1, siendo estos valores más bajos que en el reactor con un único compartimento, donde el pH permanece prácticamente estable en torno a 7. Las condiciones ácidas aumentan el poder oxidante de los radicales •OH, tal como se puede comprobar a partir de la ecuación de Nernst (Ecuación 4.1) [20], cuanto menor es el pH, mayor es el poder oxidante de los radicales •OH. El potencial estándar de reducción de los radicales hidroxilo (E°(•OH, H⁺/H₂O)) es de 2.8 V a pH 0 [21]. Por tanto, a pH neutro (en el reactor sin membrana) el valor de E es 2.39 V, mientras que para un valor de pH 1 el potencial es de 2.74 V.

$$E(^{\bullet}OH, H^+ / H_2O) = E^0(^{\bullet}OH, H^+ / H_2O) - 0.059pH \quad (4.1)$$

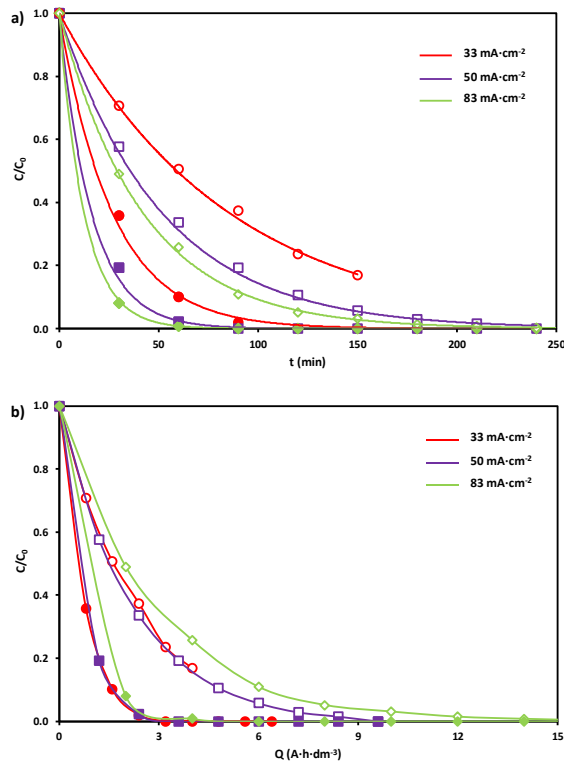


Figura 4. 11. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la concentración relativa del NOR en función a) del tiempo y b) de la carga aplicada por unidad de volumen para el reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

La disminución de la concentración relativa del NOR con el tiempo de electrólisis sigue una tendencia exponencial para ambas configuraciones de reactor y ánodos. En el *Capítulo I* de la presente Tesis Doctoral se presentaron los modelos cinéticos de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada de contaminantes emergentes. Como se detalla en este capítulo, cuando la concentración de contaminante disminuye de forma exponencial con el tiempo, el mecanismo que limita el proceso puede ser tanto la velocidad de transferencia de reactivo desde el seno de la disolución a las proximidades del electrodo, como la cinética de la reacción entre

el contaminante y los radicales $\cdot\text{OH}$. Puesto que se considera que la disolución está perfectamente agitada durante todo el ensayo, si la concentración de CE en disolución es suficiente, la etapa limitante debe ser la oxidación del CE mediante los radicales $\cdot\text{OH}$ y la ecuación de velocidad del proceso es la de un sistema de pseudo-primer orden (Ecuación 1.17). Por tanto, mediante el ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 1.19 es posible calcular la constante cinética aparente (k'_1) para cada ensayo de la Tabla 4. 3.

La Figura 4. 12 muestra los valores de estas constantes en función de la densidad de corriente aplicada para ambos electrodos y reactores. Se puede observar que para el reactor sin membrana la constante cinética (k'_1) aumenta de forma lineal con la densidad de corriente, y esto se debe a que la formación de $\cdot\text{OH}$ y otras especies oxidantes, las cuales reaccionan con el NOR, es proporcional a la densidad de corriente aplicada para ambos electrodos. Este comportamiento de la constante cinética aparente con la densidad de corriente aplicada es el que cabía esperar cuando la etapa limitante del proceso es la reacción entre el contaminante y los radicales $\cdot\text{OH}$, tal como se explicó en el apartado 5.1 del *Capítulo I de Introducción*. Para el mismo electrodo, en el reactor dividido los valores de k'_1 siempre son más elevados que en el reactor de un único compartimento, ya que la velocidad de degradación del NOR es mayor, como ya se ha comentado anteriormente. Sin embargo, los valores de k'_1 en el reactor con membrana no son directamente proporcionales a i .

Este comportamiento puede deberse a que en el reactor con membrana, la velocidad de reacción entre el contaminante y los radicales $\cdot\text{OH}$ es mayor que en el reactor de un único compartimento, por lo que puede haber cierta limitación de la transferencia de materia del contaminante hasta la superficie del electrodo. Esta situación no se observa en el reactor de un único compartimento ya que la reacción entre el contaminante y los $\cdot\text{OH}$ es más lenta. Por otro lado, la mayor disponibilidad de radicales $\cdot\text{OH}$ en el reactor con membrana puede

hacer que aumente la presencia de reacciones parásitas (Ecuaciones 1.5 y 1.6).

En cuanto al tipo de ánodo, se vuelve a demostrar que con el electrodo de BDD la velocidad de eliminación del NOR es superior a la del electrodo cerámico. Esto se debe a que el electrodo cerámico presenta un menor sobrepotencial para la evolución del oxígeno, por lo que la reacción no deseada de formación de O_2 (Ecuaciones 1.5 y 1.6) está más favorecida que en el electrodo de BDD.

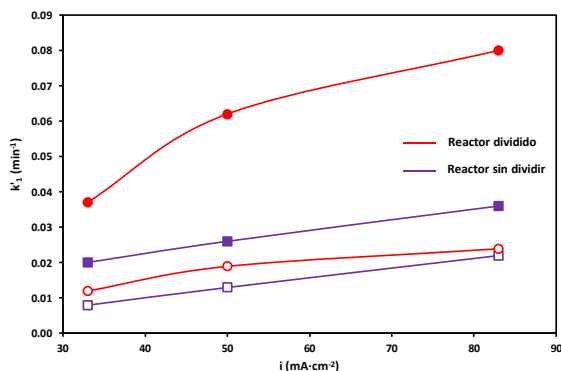


Figura 4. 12. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la constante cinética aparente (k'_1) para ambas configuraciones de reactor y tipo de electrodo en la degradación de NOR. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

La Figura 4. 13 muestra la evolución de los espectros UV/VIS para ambos electrodos y configuraciones de reactor a una misma densidad de corriente ($33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Como se puede observar, en el caso del electrodo de BDD (Figuras 4. 13a y 4. 13b) la banda de 277 nm (la referida a los anillos aromáticos) y la comprendida entre 300-340 nm (la relacionada con las quinolonas) disminuyen con el tiempo de electrólisis, desapareciendo completamente a partir de los 150 min en el reactor sin dividir y a los 90 min en el dividido. Al mismo tiempo, aparece una nueva banda de absorción entre 200 y 220 nm, debido

probablemente a la presencia de subproductos de la oxidación en forma de ácidos carboxílicos de cadena corta [13]. De acuerdo con García-Segura y Brillas [22], la elevada concentración de estas especies formadas como paso previo a la generación de CO_2 , es indicativo del elevado poder de oxidación del electrodo de BDD. También se ha comprobado en otros estudios [23], que los persulfatos presentan una banda característica en 205 nm, por lo que también podría deberse a la formación de estos iones. En el caso del electrodo cerámico (Figuras 4. 13c y 4. 13d), la disminución de la banda de absorbancia a 277 nm es menos significativa que la de 300-340 nm, indicando que los anillos aromáticos de la molécula son más persistentes que el grupo de las quinolonas.

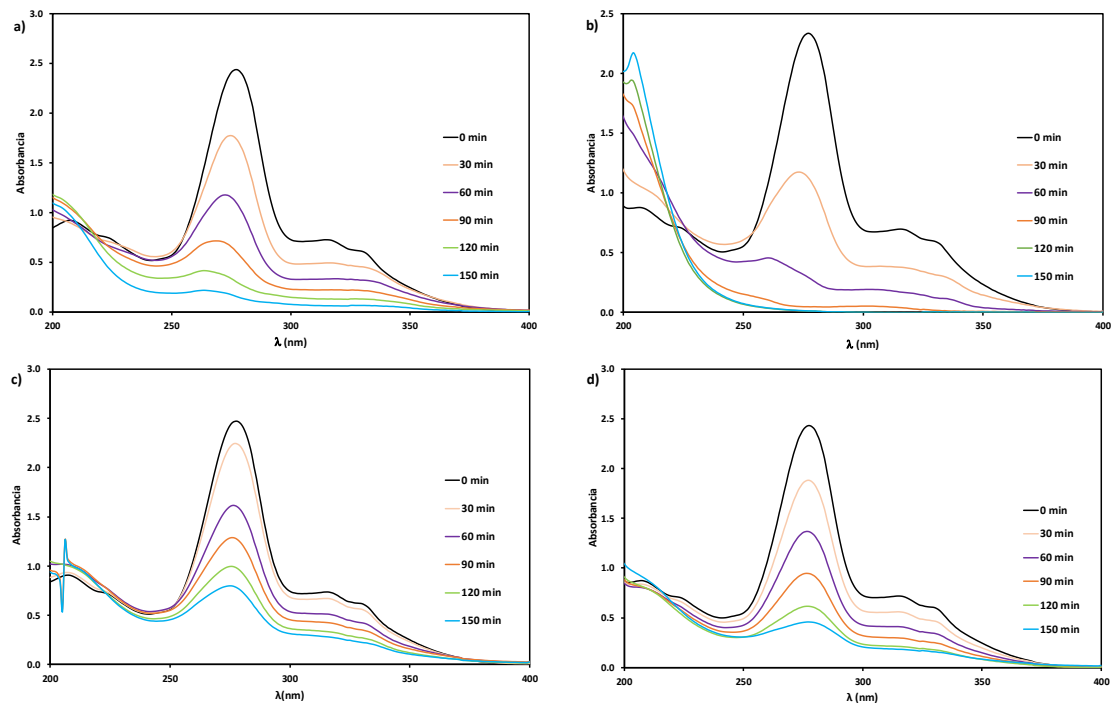


Figura 4. 13. Evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo de electrólisis durante la degradación electroquímica del NOR para una densidad de corriente de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: a) electrodo de BDD en el reactor sin dividir; b) electrodo de BDD en el reactor dividido; c) electrodo EC2 en el reactor sin dividir; y d) electrodo EC2 en el reactor dividido.

Además de degradar el NOR, interesa que toda la materia orgánica formada a partir de intermedios de la reacción del NOR también se elimine. La materia orgánica total se monitoriza mediante la medida del carbono orgánico total (TOC), como ya se ha comentado en el *Capítulo III* de la presente Tesis Doctoral. La evolución de la concentración relativa del TOC utilizando el electrodo cerámico y de BDD en ausencia y en presencia de la membrana de intercambio catiónico se muestra en la Figura 4. 14a y en la Figura 4. 14b, respectivamente para las tres densidades de corriente de trabajo. En el reactor sin membrana, para un tiempo de electrólisis de 150 min, con el electrodo cerámico se alcanzan valores de mineralización del 21.8%, 23.5% y 38.3% aplicando densidades de corriente de 33, 50 y 83 mA·cm⁻², respectivamente, y del 55.4%, 30% y 40% para el electrodo de BDD en las mismas condiciones experimentales. Mientras que, en el reactor dividido, aplicando las mismas densidades de corriente, con el electrodo cerámico se logra mineralizar la materia orgánica en un 36.8%, 41.1% y 58.6%, y con el electrodo de BDD, en un 88.4%, 96.2% y 96.5%, respectivamente. Estos datos demuestran el gran poder oxidante del electrodo de BDD para degradar al NOR y al resto de intermedios de reacción o materia orgánica acumulada en disolución a CO₂. Al igual que ocurría con la degradación del NOR, al aumentar la densidad de corriente, el porcentaje de mineralización también aumenta. No obstante, solo se logra la mineralización completa con el electrodo de BDD en el reactor con membrana. En las demás condiciones sigue quedando un TOC residual aunque se haya degradado completamente el NOR. Este hecho sugiere la presencia de ácidos carboxílicos de cadena corta, como también ocurrió en otros estudios [13,24].

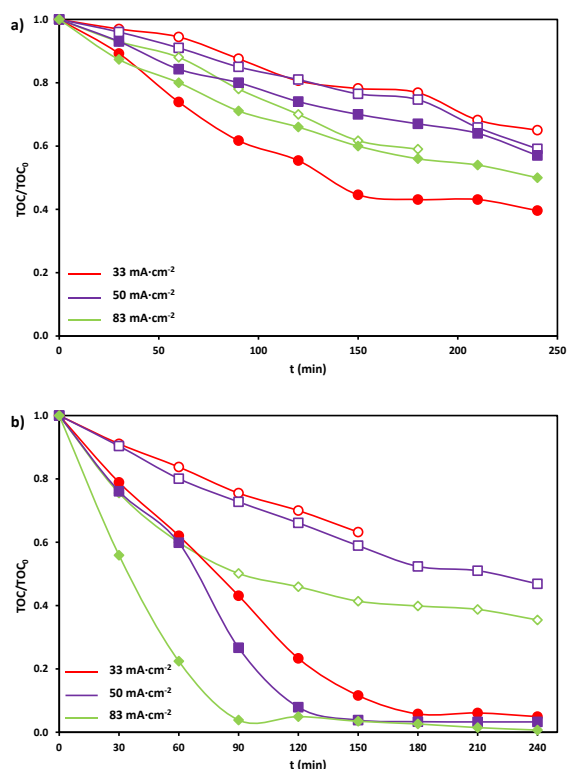


Figura 4. 14. Efecto de la densidad de corriente sobre la evolución de la concentración relativa del TOC con el tiempo durante la degradación electroquímica del NOR. a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

Comparando la degradación y la mineralización del NOR (Figuras 4. 10a, 4. 11a y 4. 14), se concluye que la velocidad de degradación del NOR es mayor que la de mineralización para ambos tipos de electrodo y configuraciones de reactor, siendo esta diferencia menor en el reactor dividido y a mayores densidades de corriente. Esta diferencia se puede cuantificar mediante el alcance de mineralización (ϕ) definido en la Ecuación 3.16.

La Figura 4. 15 muestra el efecto de la densidad de corriente sobre la evolución de ϕ con el tiempo para los dos electrodos y las dos configuraciones de reactor. Para ambos ánodos, se observa que en el

reactor dividido se obtienen valores más elevados de ϕ que en el reactor sin dividir. Esto puede deberse a que la presencia de la membrana previene que los intermedios formados por la oxidación del NOR y las especies oxidantes electrogeneradas a partir de la oxidación del electrolito soporte se reduzcan en el cátodo, lo que hace que mejore el grado de mineralización y se obtengan valores de ϕ más elevados que en el reactor sin dividir.

En ausencia de membrana, ϕ aumenta ligeramente con el tiempo de electrólisis con los dos electrodos, alcanzándose un valor máximo de 0.6 con el electrodo de BDD. Por otra parte, en el reactor dividido, cuando se utiliza el electrodo de BDD los valores de ϕ aumentan rápidamente y luego permanecen prácticamente constante cercanos a la unidad, indicando que prácticamente todo el NOR eliminado ha pasado a CO_2 . Para este electrodo el valor de ϕ aumenta más rápidamente y se alcanza antes el valor máximo cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada. Por el contrario, con el electrodo cerámico en presencia de membrana el parámetro ϕ aumenta con el tiempo sin llegar a alcanzar la unidad o un valor constante, ya que la materia orgánica presente en la disolución continúa degradándose a CO_2 .

En lo que se refiere al tipo de ánodo, con el electrodo de BDD se logra alcanzar valores mayores de ϕ con los dos reactores y para todas las densidades de corriente, y esta diferencia es mayor en el reactor dividido. Como ya se ha comentado anteriormente, con el electrodo de BDD se genera mayor cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ capaces de reaccionar con el NOR. Estas diferencias observadas entre ambos materiales son similares a las encontradas por otros autores cuando comparan el electrodo de BDD con otros materiales de electrodo [24–27].

En cuando a la densidad de corriente aplicada (i), cuando i aumenta los valores de ϕ son más elevados ya que también aumenta la formación de especies oxidantes, como los $\cdot\text{OH}$, capaces de reaccionar con el NOR y el resto de materia orgánica produciéndose directamente su mineralización.

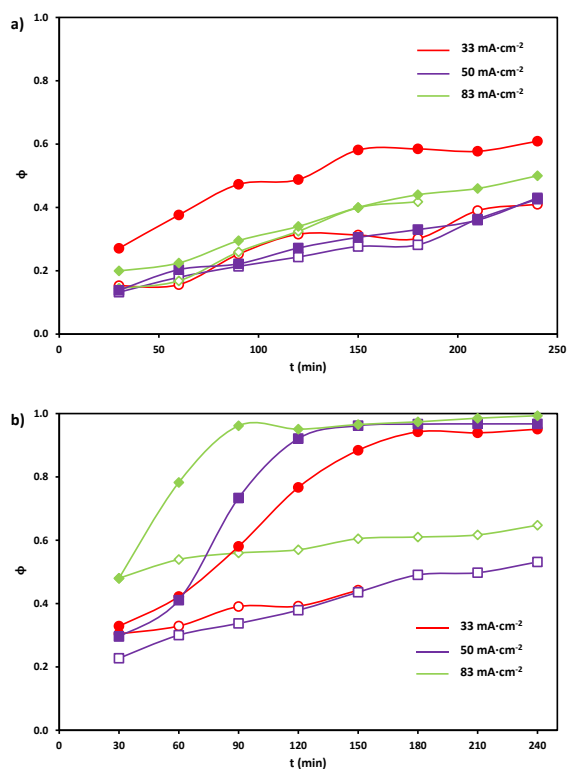
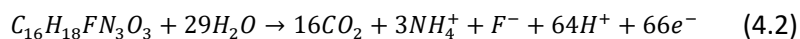


Figura 4. 15. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución del alcance de mineralización (Φ) del NOR con el tiempo a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

La Figura 4. 16. muestra el efecto de la densidad de corriente y el tipo de electrodo sobre la eficiencia de la corriente de mineralización (MCE, Ecuación 3.18) en el reactor sin dividir (Figura 4. 16a) y en el reactor dividido (Figura 4. 16b). Para calcular este parámetro se ha asumido que todo el nitrógeno de la molécula del NOR pasa a iones amonio (NH_4^+), por lo que la reacción de oxidación completa del NOR es [24]:



Para ambos electrodos y configuraciones de reactor, los mayores valores de MCE se obtienen al principio del proceso de electrólisis debido a la rápida conversión de la materia orgánica a CO_2 . La disminución de la materia orgánica disponible para reaccionar hace que se favorezcan las reacciones parásitas de oxidación a O_2 (Ecuaciones 1.5 y 1.6) o de oxidación del medio (Ecuaciones de la 3.3 a la 3.6), lo que contribuye a la disminución de la MCE con el tiempo. En el caso del electrodo de BDD, los valores medios de MCE se encuentran entre el 2.6% y el 7.8% para el reactor sin dividir, y entre el 7.8% y el 12.7% en el reactor dividido. En cambio, para el electrodo cerámico se obtienen unos valores medios comprendidos entre el 2.4% y el 2.9% en ausencia de membrana y entre el 4.5% y el 6.4% en presencia de ésta. Aunque los valores alcanzados de MCE son bajos para todas las condiciones estudiadas, estos valores son típicos de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada de compuestos orgánicos con bajo contenido en TOC [28].

Otro punto por destacar es que la MCE disminuye cuando la densidad de corriente aplicada aumenta, siendo este efecto mucho más notable en el reactor dividido para ambos electrodos. Esto se debe al aumento de las reacciones parásitas (Ecuaciones 1.5, 1.6, 3.3-3.6). este comportamiento explicaría por qué con el electrodo de BDD en el reactor dividido, el coeficiente k'_1 no aumentaba de forma lineal con la i aplicada, tal como se vio en la Figura 4. 12.

Comparando las Figuras 4. 16a y 4. 16b se vuelve a demostrar el beneficio de la membrana de intercambio catiónico, ya que los valores de MCE alcanzados son mayores.

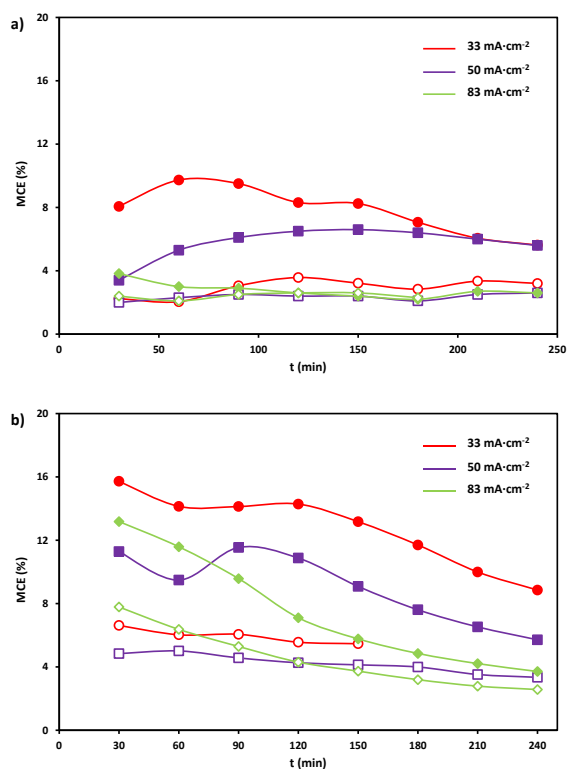


Figura 4. 16. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la eficiencia de corriente de mineralización (MCE) con el tiempo durante la degradación electroquímica del NOR: a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

Aunque la presencia de la membrana es beneficiosa, tal y como se ha demostrado con anterioridad, el principal inconveniente de su uso se asocia al incremento de la caída óhmica que conlleva un aumento en el consumo de energía. En la Figura 4. 17 se muestra el efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la energía consumida por kilogramo de TOC eliminado (Ecuación 3.19) para los dos electrodos y para las dos configuraciones de reactor utilizadas. En ambos reactores la energía consumida presenta el mismo orden de magnitud, y generalmente, tiende a aumentar con el tiempo de electrólisis siendo este aumento más notable para el reactor dividido.

Este hecho se debe a la disminución en la cantidad de materia orgánica presente en disolución con el tiempo y al aumento de otras reacciones parásitas no destinadas a la eliminación de los compuestos orgánicos. En cuanto a la densidad de corriente aplicada, la energía consumida es mayor cuanto mayor es la i aplicada ya que el potencial de celda alcanzado también es mayor y la MCE es menor. Comparando los dos electrodos, para ambos reactores con el electrodo de BDD se consume menos energía ya que degrada con mayor velocidad la materia orgánica.

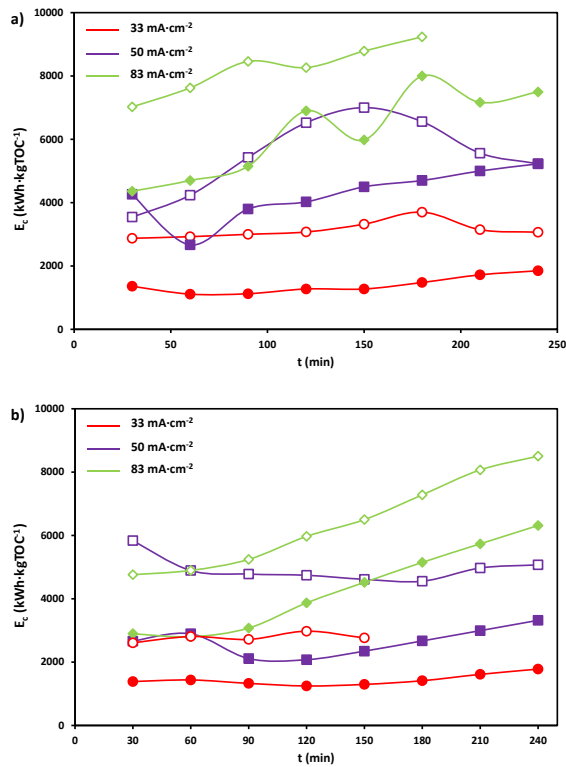


Figura 4. 17. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la energía consumida por kg de TOC eliminado (E_c) con el tiempo durante la mineralización electroquímica del NOR: a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

5.2 Degradación electroquímica del Atenolol

El siguiente contaminante emergente sobre el que se realizaron ensayos de electro-oxidación fue el fármaco Atenolol (ATL), de la familia de los β -bloqueadores. Los β -bloqueadores se utilizan para tratar problemas cardíacos y la presión arterial alta.

La Figura 4. 18 muestra la evolución de la concentración relativa del ATL en función a) del tiempo y b) de la carga aplicada por unidad de volumen en el reactor sin membrana aplicando diferentes densidades de corriente y utilizando los dos tipos de ánodos. Como puede observarse en la Figura 4. 18a, el ATL se degrada más rápido cuando la densidad de corriente aplicada aumenta y, además, es independiente del tipo del ánodo ya que para ambos los resultados son muy similares. Aplicando una densidad de corriente de $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se consigue la degradación completa de este β -bloqueador a los 150 minutos, mientras que para una densidad de corriente de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ son necesarios 210 min de electrólisis. Por el contrario, a la menor densidad de corriente aplicada ($33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) la molécula del ATL no se degrada completamente, siendo su degradación del 95.5% y del 90.5% para los electrodos de BDD y cerámico, respectivamente. Por otra parte, la Figura 4. 18b muestra un solapamiento de todas las curvas independientemente del electrodo utilizado y la densidad de corriente aplicada. Este hecho indica que se necesita la misma carga (Q) para degradar el mismo porcentaje de este compuesto [29] tanto para el BDD como el electrodo cerámico de SnO_2 dopado con Sb.

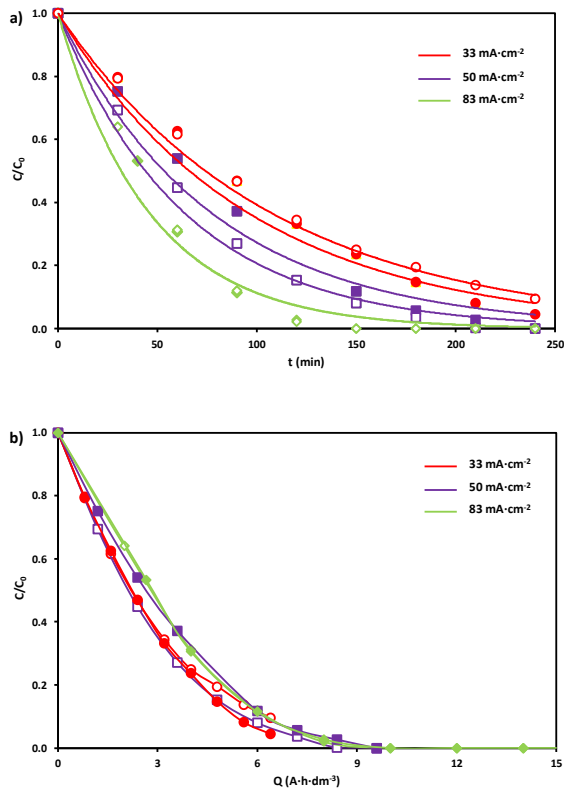


Figura 4. 18. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la concentración relativa del ATL en función a) del tiempo y b) de la carga aplicada por unidad de volumen para el reactor sin membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

Las mismas experiencias se realizaron con el reactor de dos compartimentos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4. 19. Como puede observarse, en este caso el tipo de ánodo sí que influye en los resultados: el electrodo de BDD degrada más rápido a este β -bloqueador que el electrodo cerámico. En cuanto a la densidad de corriente aplicada (Figura 4. 19a), se observa que, al aumentar su valor, la velocidad de degradación del ATL es mayor, y esto ocurre para los dos electrodos. Para el electrodo de BDD, el ATL se degrada completamente a los 150, 60 y 40 minutos para las densidades de corriente de 33, 50 y 83 mA·cm⁻², respectivamente. En cambio,

utilizando el electrodo cerámico, el ATL solo se degrada completamente a las dos densidades de corriente mayores, a un tiempo de electrólisis de 150 y 120 minutos para 50 y 83 mA·cm⁻², respectivamente. Para la menor densidad de corriente, con el electrodo cerámico se alcanza una degradación del 95% tras las 4 horas de ensayo.

Si se representa la evolución de la concentración relativa del ATL frente a la carga aplicada por unidad de volumen para el reactor dividido (Figura 4. 19b), se vuelve a observar que el electrodo de BDD es el que degrada más rápido este contaminante emergente. Esto se debe al hecho de que este electrodo genera más especies oxidantes que el electrodo cerámico, como persulfatos, peróxido de hidrógeno y radicales sulfato, además de radicales hidroxilo (Ecuaciones 1.3 y 3.4-3.6) y, a la interacción de estos radicales con la superficie del electrodo, ya que como se ha comentado para el NOR, en el electrodo de BDD es más débil que en el electrodo cerámico.

En cuanto al efecto de la densidad de corriente aplicada en la Figura 4. 19b, se vuelve a observar un solapamiento de las curvas para cada electrodo, indicando que es necesaria la misma carga Q para eliminar una determinada cantidad de ATL utilizando el mismo ánodo.

Comparando las Figuras 4. 18 y 4. 19, se observa que con el reactor dividido la degradación del ATL alcanzada es mayor que con el reactor sin dividir, debido a que la presencia de la membrana impide la reducción de productos intermedios y a que el pH alcanzado es más ácido, tal y como se ha mencionado anteriormente para la electro-oxidación del NOR.

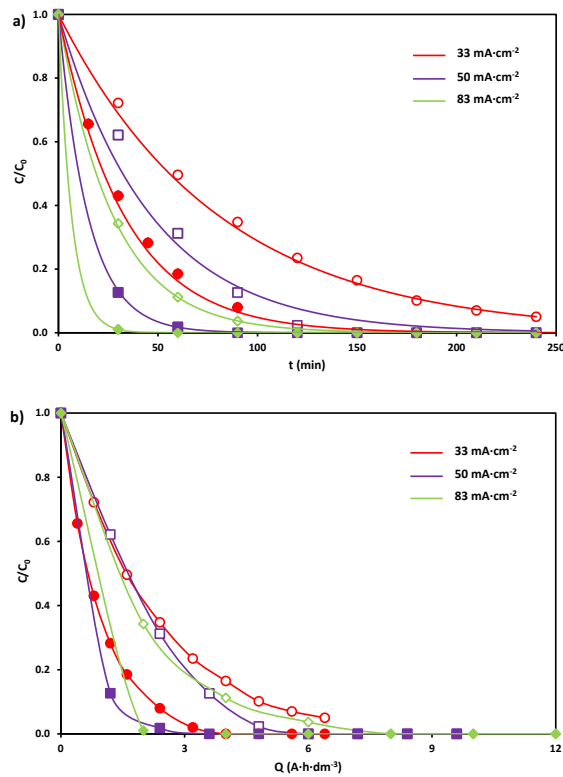


Figura 4. 19. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la concentración relativa del ATL en función a) del tiempo y b) de la carga aplicada por unidad de volumen para el reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo cerámico.

La disminución exponencial de la concentración relativa del ATL para ambos reactores (Figuras 4. 18 y 4. 19), corrobora que el sistema electroquímico se encuentra limitado por la reacción química de oxidación del ATL por los radicales $\cdot\text{OH}$ siguiendo una cinética típica de pseudo-primer orden. Esta tendencia también se ha observado con el NOR para las mismas condiciones de ensayo, tal y como se presentó en el apartado 5.1. Por tanto, la constante cinética aparente (k'_1) se calcula según la Ecuación 1.19.

Como se puede observar en la Figura 4. 20, k'_1 aumenta de forma lineal con la densidad de corriente aplicada para todos los ensayos llevados

a cabo. Esto se debe a que la formación de $\cdot\text{OH}$ y otras especies oxidantes, las cuales reaccionan con el ATL, es proporcional a la densidad de corriente aplicada para ambos electrodos en cada reactor. Como ya se había comprobado anteriormente, en el reactor sin membrana, para estas condiciones de densidades de corriente y concentraciones de electrolito soporte y contaminante, los dos electrodos degradan a una velocidad muy similar obteniendo los mismos valores de la constante cinética. En cambio, para el reactor dividido se observa una dependencia importante del material anódico, ya que el electrodo de BDD presenta una mayor velocidad de degradación del ATL que el electrodo cerámico, debido a una mayor cantidad de especies oxidantes electrogeneradas respecto al electrodo cerámico. Comparando ambas configuraciones de reactor, se observa que en el reactor dividido las k'_1 son mucho mayores ya que la membrana evita la reducción de compuestos ya oxidados, además de que proporciona un medio ácido que aumenta el poder oxidante de los radicales $\cdot\text{OH}$, tal y como se ha comentado anteriormente.

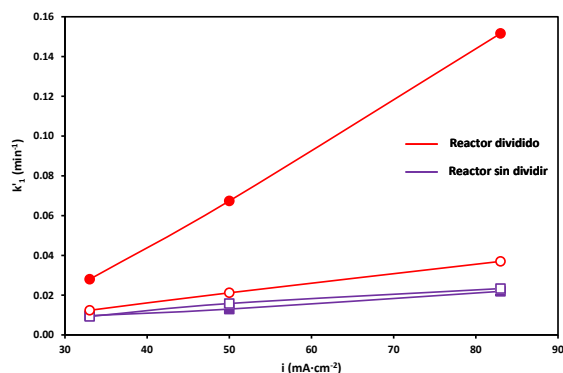


Figura 4. 20. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la constante cinética aparente (k'_1) para ambas configuraciones de reactor y tipo de electrodo en la degradación de ATL. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

La Figura 4. 21 muestra la evolución de los espectros UV/VIS del ATL con el tiempo para ambos electrodos y configuraciones de reactor a una misma densidad de corriente aplicada ($33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Como ya se comentó en el *Capítulo III* de la presente Tesis Doctoral, el espectro UV/VIS del ATL presenta dos bandas de absorbancia características, la primera y más destacada por su altura se encuentra a 224 nm, y otra más pequeña dividida en dos subpicos, entre 270 y 285 nm [30].

Como puede observarse en esta figura, la banda de absorción que aparece a 224 nm disminuye con el tiempo, pero las bandas de 274 y 280 nm presentan un comportamiento irregular, y en algunos casos aumentan con el tiempo de electrólisis, tal y como observaron otros autores [31]. Por otro lado, la banda que aparece a 210 nm también aumenta y este aumento puede afectar a la banda de 224 nm, ya que están parcialmente solapadas. El cambio de la forma de los espectros con el tiempo se debe probablemente a la formación de productos intermedios de la reacción de degradación del ATL que absorben en las mismas longitudes de onda que éste y a la formación de persulfatos [23], tal y como se comentó para el NOR. Este comportamiento hace que la medida de la absorbancia a las longitudes de onda características del ATL pueda conducir a errores en la determinación de su concentración, especialmente si se utilizaran las bandas de absorción de 274 y 280 nm, ya que en algunos casos la absorbancia a esas longitudes de onda aumenta con el tiempo.

Por tanto, habría que utilizar otra técnica analítica, como alguna técnica cromatográfica como HPLC, que requiere optimizar previamente las condiciones de análisis. Sin embargo, la espectroscopía UV/VIS es una técnica barata y rápida para la cuantificación de especies, principalmente moléculas orgánicas. Según los supuestos de la ecuación de Beer-Lambert, si hay varias especies con espectros superpuestos, y si no hay ninguna interacción que afecte al perfil del espectro, el resultado es una superposición de los espectros individuales de las diferentes especies presentes en la disolución. Por lo tanto, cuando se trata de una muestra que puede contener dos o más especies con espectros superpuestos, se pueden deconvolucionar dichos espectros.

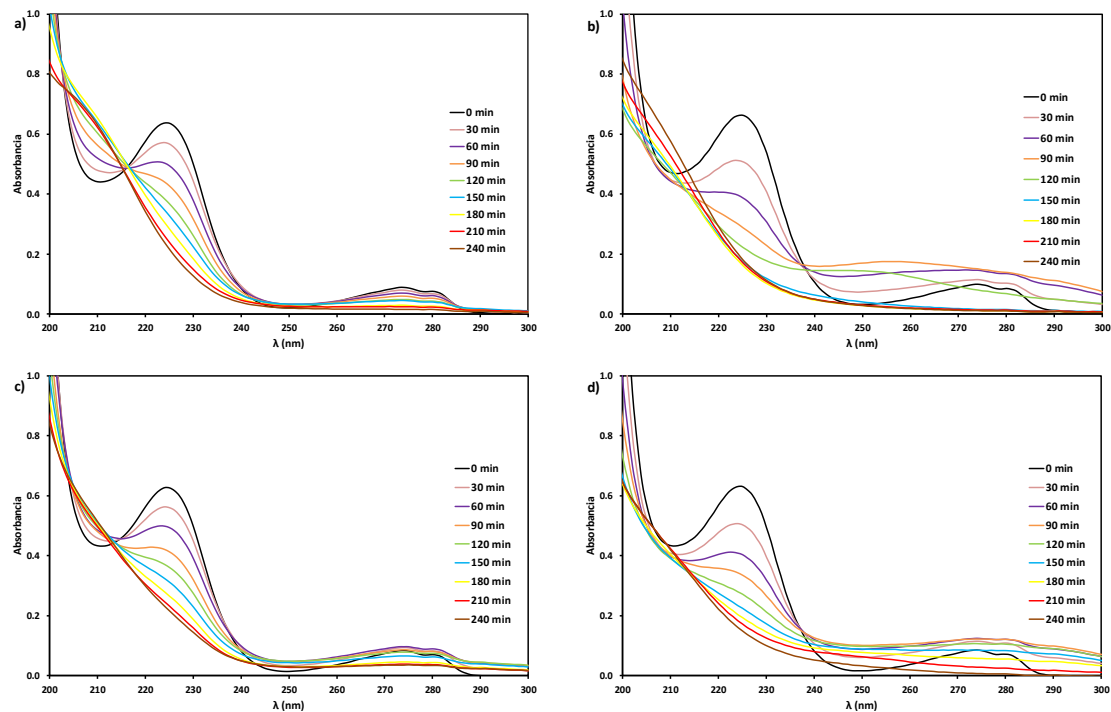


Figura 4. 21. Evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo de electrólisis durante la degradación electroquímica del ATL para una densidad de corriente de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: a) electrodo de BDD en el reactor sin dividir; b) electrodo de BDD en el reactor dividido; c) electrodo EC2 en el reactor sin dividir; y d) electrodo EC2 en el reactor dividido.

El problema de la superposición de bandas espectrales puede abordarse de dos formas principalmente:

- Mediante la deconvolución matemática de los espectros superpuestos a bandas individuales representadas como funciones matemáticas (generalmente gaussianas) y la asignación de las bandas a los componentes de la muestra. Este método es muy útil cuando los componentes de la mezcla son desconocidos, pero puede generar artefactos al agregar componentes inexistentes.

- El segundo enfoque, que es útil cuando se tiene conocimiento previo de la identidad de los componentes absorbentes, y se busca su concentración, es la selección de la mejor combinación de los espectros conocidos que proporciona el mejor ajuste al espectro medido. El inconveniente de este método es que es esencial conocer los espectros de los componentes absorbentes. Sin embargo, si dicho conocimiento está disponible, este método es menos susceptible a los artefactos.

En este trabajo se utiliza una combinación de los dos enfoques, ya que se dispone de una especie, el ATL cuyo espectro es conocido, y otras especies no conocidas cuyos espectros se deconvolucionarán en bandas individuales definidas mediante funciones gaussianas, de tal forma que el espectro problema, $E_{problema}(\lambda)$, será combinación del espectro del ATL, a una concentración de referencia, $E_{ref}(\lambda)$, multiplicado por un factor, f , más un determinado número de bandas, $A_i(\lambda)$:

$$E_{problema}(\lambda) = f \cdot E_{ref}(\lambda) + \sum_{i=0}^m A_i(\lambda) \quad (4.3)$$

Las bandas de los espectros UV/VIS normalmente tienen forma gaussiana, en cuyo caso, la absorbancia, A , a un determinado número de onda, ν , viene dada por la ecuación siguiente:

$$A = A_{max} \exp \left[-(4 \ln 2) \frac{(\nu - \nu_{max})^2}{\Delta \nu^2} \right] \quad (4.4)$$

donde A_{max} representa la absorbancia máxima de la banda y ν_{max} el número de onda al que aparece que es la inversa de la longitud de onda. Una forma más simple de representar una banda con forma gaussiana es la siguiente:

$$A = A_{max} \exp \left[-(4 \ln 2) \frac{(\nu - \nu_{max})^2}{\sigma^2} \right] \quad (4.5)$$

donde σ es un parámetro de ajuste relacionado con la anchura de la banda. Por tanto, el espectro problema se puede representar mediante la ecuación:

$$E_{problema}(\lambda) = f \cdot E_{ref}(\lambda) + \sum_{i=0}^m A_{max,i} \exp \left[-(4 \ln 2) \frac{(\nu - \nu_{max,i})^2}{\sigma_i^2} \right] \quad (4.6)$$

Por tanto, mediante un ajuste de regresión no lineal de la ecuación anterior a los resultados experimentales, dados por $E_{problema}(\lambda)$, es posible determinar el factor, f , directamente relacionado con la concentración y los parámetros $A_{max,i}$, $\nu_{max,i}$ y σ_i para cada una de las m bandas. Dicho ajuste se realizó mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Cuanto mayor sea el número de bandas a utilizar en el ajuste, mejor será éste, pero se requeriría un gran número de parámetros a determinar, ya que, por cada banda, hay que determinar tres parámetros. Esto además trae consigo un aumento considerable del tiempo necesario para realizar el ajuste y una

disminución en la precisión con la que se determinan estos parámetros. En este trabajo se consideró que, con tres bandas, el ajuste obtenido era lo suficientemente bueno. En la Figura 4.22 se presentan los resultados relativos al ajuste de uno de los espectros utilizando 3 bandas de absorción. En esta figura se representan los datos experimentales junto con el ajuste realizado, comprobándose la bondad del método. Además, se muestra el espectro de referencia que corresponde a una concentración de 20 ppm de ATL (en naranja), el espectro correspondiente a la concentración calculada, de 17 ppm en el caso del ejemplo (en azul) y las tres bandas que sumadas al anterior conforman el espectro medido.

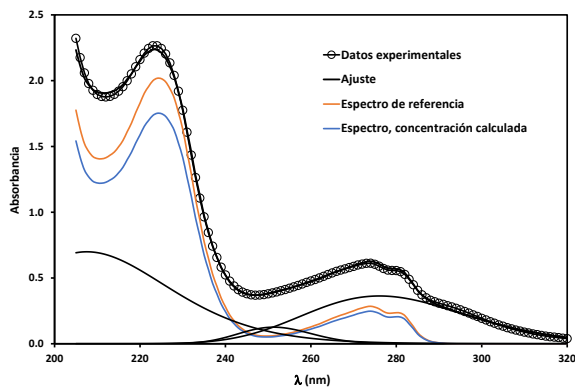


Figura 4. 22. Deconvolución de un espectro UV/VIS obtenido experimentalmente utilizando un espectro referencia de 20 ppm de ATL y tres bandas de absorción.

Para validar los resultados obtenidos mediante este método de ajuste de los espectros, se compararon los valores de concentración obtenidos mediante el procedimiento descrito con los obtenidos mediante análisis por HPLC. Estos resultados se comparan en la Figura 4.23. Como puede observarse la deconvolución de los espectros da resultados muy similares a los valores reales de la concentración de ATL presente en disolución para cada instante.

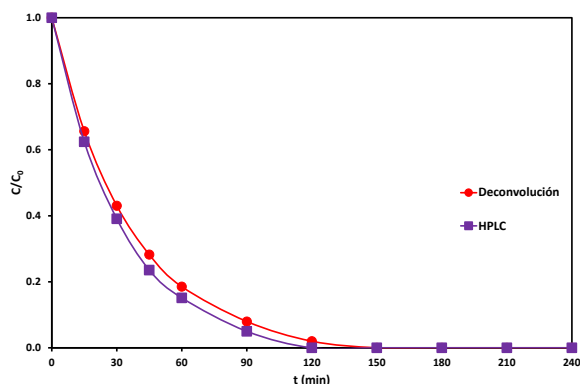


Figura 4. 23. Comparación de la evolución de la concentración relativa del ATL obtenida mediante la deconvolución de los espectros UV/VIS y el HPLC para una densidad de corriente de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, con el electrodo de BDD y en presencia de la membrana de intercambio catiónico.

En lo que se refiere a la mineralización de la materia orgánica, la Figura 4. 24 muestra la evolución de la concentración relativa del carbono orgánico total en función de la densidad de corriente aplicada para cada electrodo. Para las dos configuraciones de reactor, la materia orgánica se elimina más rápidamente con el electrodo de BDD y a $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para el reactor sin membrana (Figura 4. 24a) y un tiempo de electrólisis de 180 minutos, utilizando el electrodo cerámico se consigue eliminar la materia orgánica en un 49.17%, 61.98% y 75.22% aplicando 33, 50 y $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Sin embargo, utilizando el ánodo BDD para esas mismas condiciones se alcanza una mayor eliminación de TOC, siendo los valores resultantes: 65.26%, 90.17% y 93.18%, respectivamente. Cuando se emplea el reactor con membrana (Figura 4. 24b), a los 180 minutos, con el electrodo cerámico es posible eliminar la materia orgánica en porcentajes del 60.05%, 72.72% y 80.24%, mientras que con el electrodo de BDD los valores de mineralización obtenidos son 81.60%, 100% y 100%, respectivamente. Por tanto, para el reactor dividido la mineralización alcanzada es mayor en todos los casos, ya que el uso de la membrana

evita la reducción de los compuestos electro-oxidados, igual que ocurrió con el NOR.

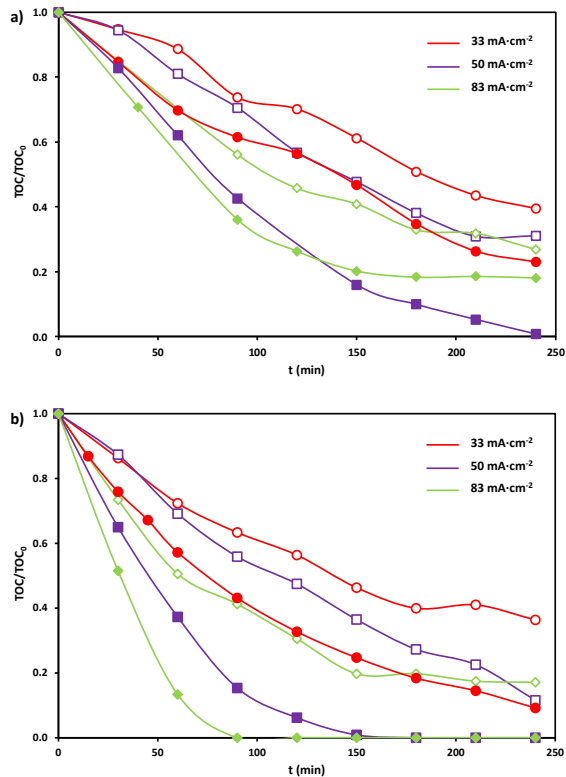


Figura 4. 24. Efecto de la densidad de corriente sobre la evolución de la concentración relativa del TOC con el tiempo durante la degradación electroquímica del ATL. a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

La evolución del pH con el tiempo es similar a la obtenida con el NOR, es decir, en ausencia de membrana los valores de pH prácticamente se mantienen constantes en un valor de 8, mientras que en presencia de membrana el pH disminuye hasta valores de 1. El pH de la disolución inicial está alrededor de 7 y el valor del pKa de este β -bloqueador es de 9.6 (Tabla 1. 6), por tanto, el grupo amino se mantuvo protonado

durante todos los ensayos llevados a cabo. Como ya se comentó para el NOR, bajo condiciones ácidas la reacción de oxidación se encuentra favorecida [32], por lo que es otra explicación de por qué la degradación y la mineralización del ATL son mayores en el reactor dividido.

Comparando la degradación del ATL con su mineralización (Figuras 4. 18a, 4. 19a y 4. 24) se observa que, aunque la degradación del ATL en el reactor sin membrana es muy similar para los dos electrodos, esto no se cumple con su mineralización. Este hecho se debe a que con el electrodo de BDD se forman más especies oxidantes que degradan los intermedios orgánicos formados a CO₂. Además, para ambos reactores se puede observar que la degradación del ATL siempre es mayor que su mineralización. Para comparar ambos fenómenos, se calculó el alcance de mineralización (ϕ) (Figura 4. 25) según la Ecuación 3.16.

Como se puede comprobar en la Figura 4. 25, ϕ generalmente aumenta con el tiempo de electrólisis y luego, especialmente para el electrodo de BDD a las mayores densidades de corriente, los valores de ϕ permanecen prácticamente constantes alcanzando un valor de 1. Esta última observación se debe a que todo el ATL degradado acaba mineralizándose completamente, y no queda materia orgánica en disolución, en cuyo caso el valor de ϕ tiende a la unidad. El hecho de que este parámetro sea menor a la unidad indica que todo el ATL no se mineraliza directamente a CO₂, formándose compuestos intermedios que son transformados en otros subproductos con cadena más corta, como los ácidos fórmico, oxálico u oxámico [33,34], y éstos pueden pasar posteriormente a CO₂ [35]. El hecho de que se formen productos intermedios en vez de producirse la oxidación directa del ATL a CO₂ concuerda con la evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo de electrólisis para este compuesto (Figura 4. 21). En cuanto a la densidad de corriente aplicada, cuanto mayor es ésta, los valores del alcance de mineralización obtenidos son más elevados, ya que la mineralización también lo es. Las tendencias para ambos electrodos son las mismas, aunque los valores alcanzados de ϕ

utilizando el electrodo cerámico son ligeramente menores debido a la menor cantidad de especies oxidantes electrogeneradas con este electrodo. Los valores de Φ más elevados se obtienen en el reactor dividido debido a la presencia de la membrana catiónica que previene las reacciones de reducción, como ya se ha comentado previamente.

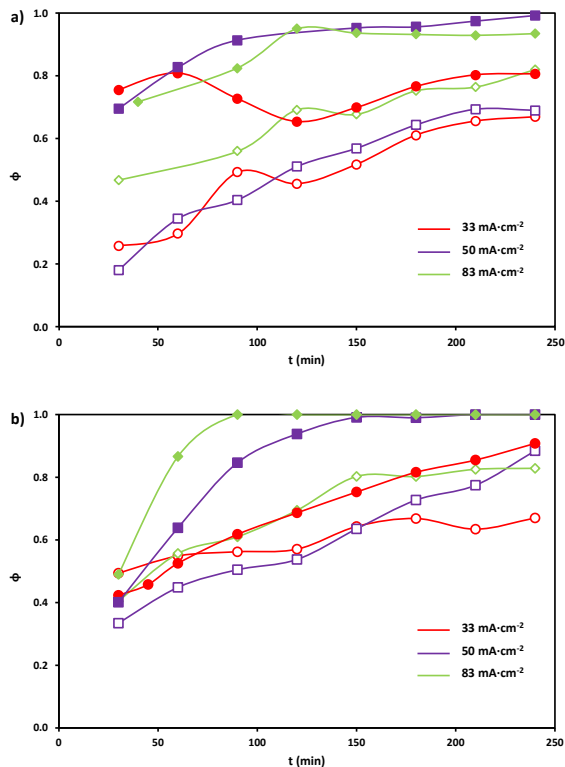
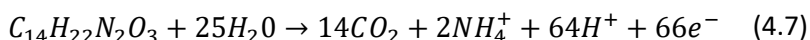


Figura 4. 25. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución del alcance de mineralización (Φ) del ATL con el tiempo a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

En lo que se refiere a la eficiencia eléctrica del proceso (Ecuación 3.18), tal y como se hizo para el NOR, para calcular este parámetro se asume que todo el nitrógeno de la molécula del ATL pasa a iones amonio

(NH_4^+) [33], por lo que el número de electrones intercambiados en la reacción de mineralización es 66 de acuerdo con la siguiente reacción:



La Figura 4. 26 muestra que el proceso más eficiente tiene lugar en el reactor con membrana independientemente del tipo de ánodo, ya que para esta configuración de reactor es posible mineralizar más materia orgánica para la misma densidad de corriente aplicada. En cuanto al ánodo, el electrodo de BDD es el que presenta mejores valores de MCE. Este hecho se debe a la baja interacción de los $\cdot OH$ con la superficie del electrodo, además de generar más especies oxidantes debido a su amplia ventana electroquímica, como se ha comentado con anterioridad. Como ocurre con el NOR, los valores de MCE son bajos pero son los valores típicos de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada de CEs [36,37]. Para ambas configuraciones de reactor, la MCE tiende a disminuir con el tiempo, siendo este efecto más notable en el reactor con dos compartimentos (Figura 4. 26b). El hecho de que disminuya con el tiempo se debe al aumento de las reacciones parásitas y a la disminución de la materia orgánica presente en la disolución.

En lo que se refiere a la densidad de corriente aplicada, se observa que a menor densidad de corriente el proceso es más eficiente. Esto puede deberse al aumento de las reacciones parásitas tales como la formación de O_2 (Ecuaciones 1.5 y 1.6) y las reacciones de oxidación del medio (Ecuaciones 3.3-3.6) que pueden tener lugar a mayores densidades de corriente [38–41].

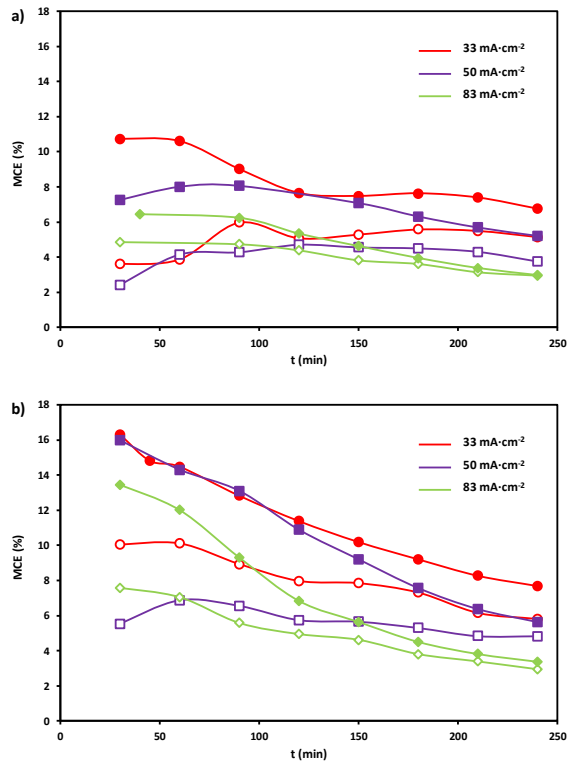


Figura 4. 26. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la eficiencia de corriente de mineralización (MCE) con el tiempo durante la degradación electroquímica del ATL.: a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

Finalmente, en la Figura 4. 27 se compara la energía consumida por kg de materia orgánica mineralizada (Ecuación 3. 20). Generalmente, E_c aumenta con el tiempo, ya que la cantidad de materia orgánica va disminuyendo por lo que se va mineralizando a menor velocidad, tal y como se observa en la Figura 4. 24. Comparando ambas configuraciones de reactor, se observa que la energía consumida es del mismo orden para la misma i y ánodo utilizado, igual que ocurrió con el NOR. Además, este parámetro también aumenta con la densidad de corriente aplicada, debido a que por un lado el potencial de celda es mayor cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada

y, por otro lado, a que se produce un aumento de las reacciones parásitas con la densidad de corriente, como ya se ha comentado en las figuras anteriores. En cuanto al tipo de ánodo empleado, como el BDD es el electrodo que degrada con mayor velocidad la materia orgánica, debido a su baja interacción de los radicales $\cdot\text{OH}$ con su superficie, es el ánodo que menor energía necesita para mineralizar la misma cantidad de materia orgánica en un instante determinado de tiempo.

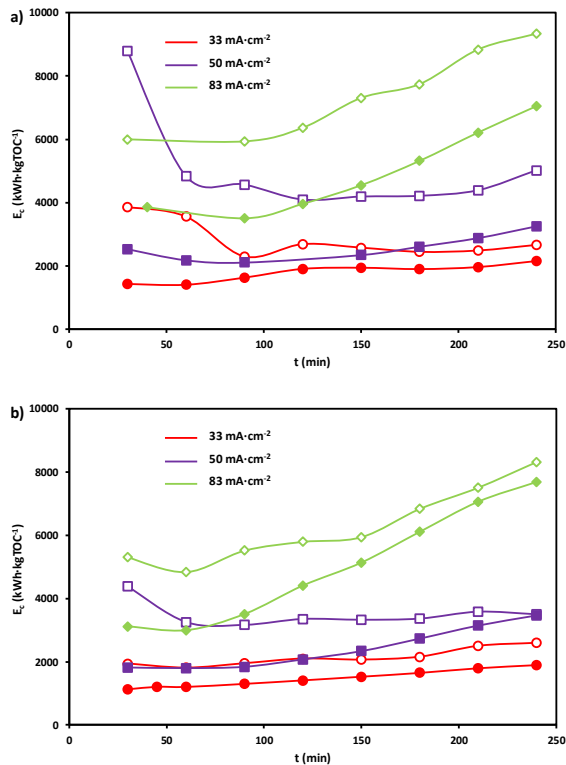


Figura 4. 27. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la energía consumida por kg de TOC eliminado (E_c) con el tiempo durante la mineralización electroquímica del ATL: a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

5.3 Degradación electroquímica del Clorfenvinfos

El tercer contaminante emergente utilizado para llevar a cabo los ensayos de electro-oxidación en la presente Tesis Doctoral es el Clorfenvinfos (CVP), un insecticida de la familia de los organofosforados. Debido a su baja solubilidad en agua (Tabla 1. 7), la disolución inicial contiene 60 ppm de CVP, además de 0.014 M de Na_2SO_4 como electrolito soporte. Para este compuesto se decidió trabajar a una i menor de $17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el reactor de un único compartimento (Tabla 4. 3). En la presentación de los resultados en este apartado los resultados obtenidos a la i de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ no se presentan para evitar así sobrecargar los gráficos con datos, ya que se ha comprobado que, tal y como ocurre con los otros CEs, los resultados obtenidos a esta densidad de corriente son intermedios a los obtenidos para las i de 33 y $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Los resultados correspondientes a la variación de la concentración relativa del CVP en función del tiempo para los dos electrodos objeto de estudio se muestran en la Figura 4. 28a. Como era de esperar, al aumentar la densidad de corriente la degradación del CVP es mayor para un determinado tiempo utilizando ambos ánodos. Por ejemplo, para un tiempo de electrólisis de 150 minutos y aplicando las densidades de corriente de 17, 33 y $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, con el electrodo cerámico se alcanza una degradación del CVP del 55.50%, 82.97%, y 97.38%, respectivamente, mientras que utilizando el electrodo de BDD se logra eliminar el CVP en un 58.43%, 94.38% y 100% para las mismas condiciones.

Por otro lado, con respecto a la evolución de la concentración relativa del CVP en función de la carga aplicada por unidad de volumen (Figura 4. 28b), se observa que las curvas obtenidas para cada electrodo prácticamente se solapan, es decir, aplicando una determinada carga el porcentaje alcanzado de degradación del CVP es independiente de la densidad de corriente utilizada para las condiciones estudiadas, igual que ocurría con los compuestos anteriores.

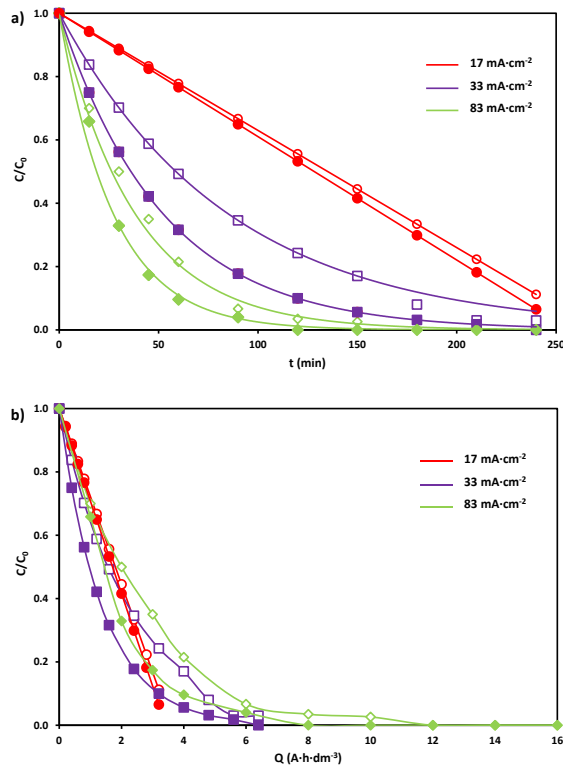


Figura 4. 28. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la concentración relativa del CVP en función a) del tiempo y b) de la carga aplicada por unidad de volumen para el reactor sin membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

La Figura 4. 29 muestra la evolución de la concentración relativa del CVP en función del tiempo y de la carga aplicada cuando se interpone una membrana de intercambio catiónico entre ambos compartimentos del reactor electroquímico. En este estudio, no se observan mejoras por la presencia del intercambiador catiónico durante la eliminación del CVP con el tiempo para ambos tipos de ánodo, al contrario de lo que ocurre con el NOR y el ATL. Por ejemplo, para un tiempo de electrólisis de 150 minutos y aplicando las densidades de corriente de 33 y 83 mA·cm⁻², en presencia de membrana se alcanza una degradación del CVP del 75% y 95.69% con el electrodo cerámico, y un 97.91% y 100% con el BDD,

respectivamente. Frente a los valores en ausencia de membrana, ya comentados anteriormente, de 82.97% y 97.38% para el electrodo cerámico, y el 94.38% y 100% para el BDD, respectivamente.

En lo que se refiere a la carga aplicada (Figura 4. 29b), las curvas obtenidas a diferentes densidades de corriente se solapan en función del tipo de electrodo, por lo que con un mismo electrodo se necesita la misma carga para eliminar el mismo porcentaje de contaminante. Además, se puede observar que con el electrodo de BDD la carga necesaria para eliminar una determinada cantidad de CVP es menor que con el electrodo cerámico.

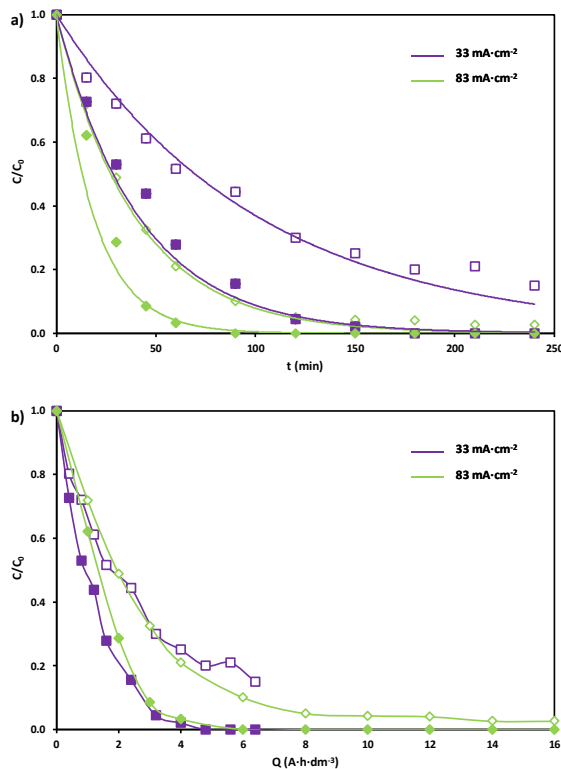


Figura 4. 29. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la concentración relativa del CVP en función a) del tiempo y b) de la carga aplicada por unidad de volumen para el reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

En el reactor sin membrana, cuando la densidad de corriente aplicada es de $17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ la evolución de la concentración relativa de CVP disminuye linealmente con el tiempo (Figura 4. 28a). Como ya se explicó en el *Capítulo I* de la presente Tesis, este comportamiento es típico de un sistema electroquímico controlado por la transferencia de carga [42], es decir, la velocidad de generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en la superficie anódica es menor que la velocidad de transporte de las moléculas de CVP al ánodo y que la velocidad de la reacción química de oxidación del CVP. Por tanto, la velocidad del proceso de degradación es independiente de la concentración del compuesto a oxidar (Ecuación 1.11) [43] y el sistema se ajusta a una cinética de pseudo-cero orden, por lo que la constante cinética (k_0) se calcula con la Ecuación 1.13. Los valores obtenidos de k_0 son de $0.208 \text{ ppm}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.21 \text{ ppm}\cdot\text{L}^{-1}$ para el electrodo cerámico y el de BDD, respectivamente, por lo que los dos electrodos se comportan prácticamente igual cuando el sistema está controlado por la transferencia de carga, tal y como se observa también en la Figura 4. 28.

Sin embargo, para las densidades de corriente de 33 y $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en ambas configuraciones de reactor, la evolución de la concentración relativa del CVP con el tiempo sigue una tendencia exponencial, igual que ocurriría con el NOR y el ATL. Por tanto, la velocidad de la reacción está controlada por la reacción de oxidación del CVP por los radicales $\cdot\text{OH}$, por lo que la constante aparente de pseudo-primer orden se calcula mediante la Ecuación 1.19. En la Figura 4. 30 se representan los valores de k'_1 para ambos electrodos en función de la densidad de corriente y la configuración de reactor. Igual que ocurre con los otros compuestos, la velocidad de degradación del CVP con el electrodo de BDD es mayor que la obtenida con el electrodo cerámico, ya que en el electrodo de BDD la formación de radicales activos, especialmente los radicales $\cdot\text{OH}$, es mayor que en el cerámico, tal y como ya se ha mencionado anteriormente.

En lo que se refiere a la densidad de corriente, cuando i aumenta la constante aparente también es mayor y, además, de manera proporcional para ambos electrodos. Esto se debe a que cuando i aumenta, la formación de especies oxidantes activas, es decir, las que

reaccionan con el CVP, también aumenta y lo hace de manera proporcional al aumento de i .

En cuanto a la configuración del reactor, el efecto de la membrana es muy distinto para cada electrodo: para el electrodo cerámico el uso de la membrana no mejora el proceso de electro-oxidación del CVP, tal y como se ha comentado anteriormente, en cambio para el electrodo de BDD sí, y a mayor i la mejora es más notable.

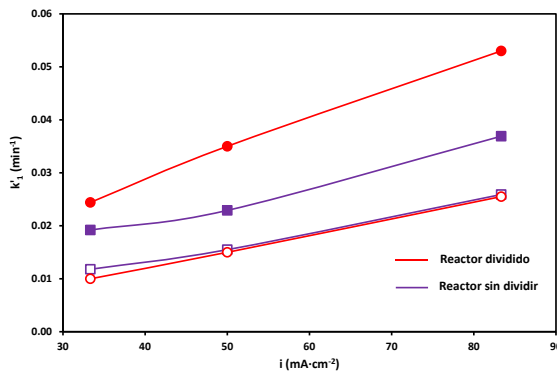


Figura 4. 30. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la constante cinética aparente (k'_1) para ambas configuraciones de reactor y tipo de electrodo en la degradación de CVP. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

La Figura 4. 31 muestra la evolución de los espectros UV/VIS durante la degradación electroquímica del CVP para ambos electrodos y configuraciones de reactor a la densidad de corriente aplicada de 33 mA·cm⁻². Como ya se comentó en el *Capítulo III* de la presente Tesis Doctoral, el espectro UV/VIS del CVP presenta dos bandas características, concretamente a 205 y 244 nm. Esta segunda banda de absorción está relacionada con la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático [44].

En la Figura 4. 31 se observa que, generalmente, el espectro UV/VIS disminuye con el tiempo para un mismo ensayo. Para el electrodo de

BDD en el reactor de membrana se puede observar que para tiempos intermedios del ensayo (entre 30 y 90 minutos) en el espectro UV/VIS aparece una nueva banda en torno a una longitud de onda de 215 nm, indicando la formación de algún subproducto de la reacción de oxidación del CVP que absorbe a esta longitud de onda. Además, también se observa, como en los otros compuestos estudiados, que para estas condiciones (BDD en el reactor dividido), a partir de los 150 minutos para longitudes de onda entre 200 y 210 nm, el espectro UV/VIS aumenta con el tiempo, por lo que puede ser indicativo de una mayor formación de persulfatos, ya que estas especies oxidantes absorben a una longitud de onda de 205 nm [23], además de la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta.

La Figura 4. 32 muestra la evolución de la concentración relativa de TOC en función del tiempo, donde se vuelve a comprobar que a mayor densidad de corriente aplicada y utilizando el electrodo de BDD, el porcentaje de mineralización obtenido es mayor para cada instante de tiempo. Así, en ausencia de membrana utilizando como ánodo el electrodo cerámico de SnO₂ se alcanzan valores de mineralización de 58.07%, 73%, y 80.74% aplicando las densidades de corriente de 17, 33 y 83 mA·cm⁻², respectivamente. En cambio, para las mismas condiciones de ensayo, con el ánodo de BDD, se alcanzan porcentajes de mineralización del 70%, 80.16%, y 83%, respectivamente. Estas mismas tendencias respecto a la *i* y el tipo de electrodo fueron observadas con el NOR y el ATL.

En relación con la configuración del reactor, para el electrodo cerámico se observa que el uso de la membrana de intercambio catiónico empeora la mineralización de la materia orgánica. Este último hecho no se observa con los otros compuestos, por lo que hace pensar que los intermedios formados del CVP en el reactor con membrana son más persistentes a la degradación electroquímica, o que el CVP y los subproductos formados con este ánodo en el reactor sin dividir también se pueden mineralizar mediante su reducción en el cátodo, tal y como ocurre con otros contaminantes emergentes [45,46]. Por el contrario, con el electrodo de BDD se logra la mineralización completa en presencia de la membrana y a una densidad de corriente de 83 mA·cm⁻².

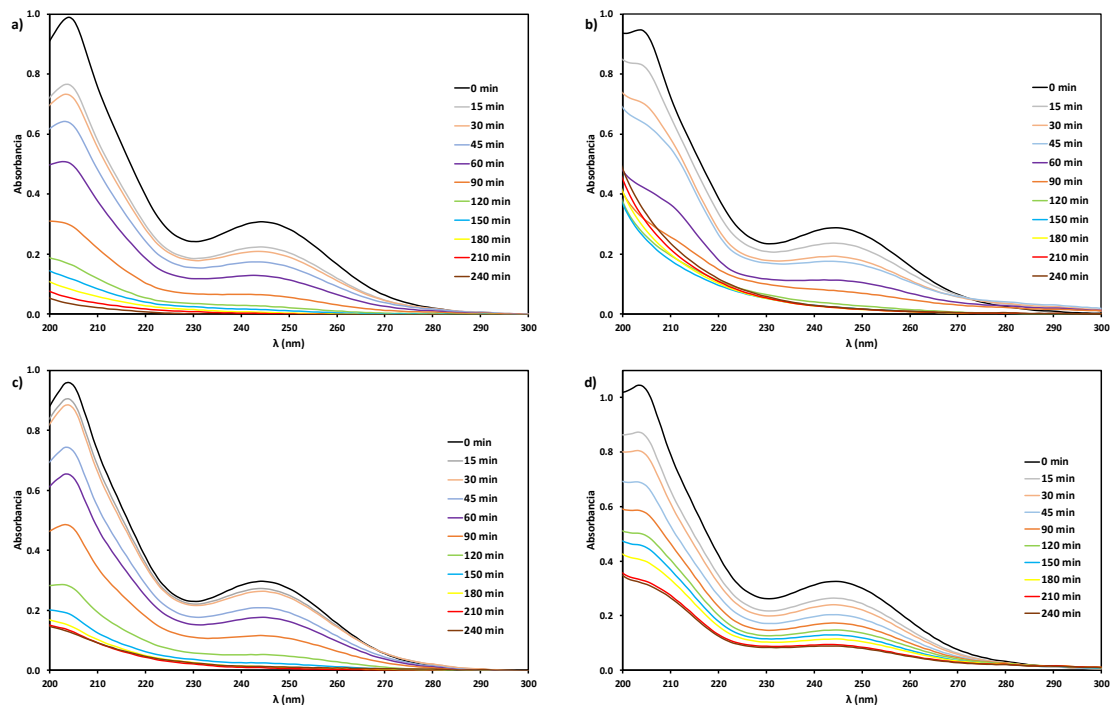


Figura 4. 31. Evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo de electrólisis durante la degradación electroquímica del CVP para una densidad de corriente de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: a) electrodo de BDD en el reactor sin dividir; b) electrodo de BDD en el reactor dividido; c) electrodo EC2 en el reactor sin dividir; y d) electrodo EC2 en el reactor dividido.

A los 240 minutos de electrólisis, en el reactor con membrana se alcanzan valores de mineralización del 54.74% y 55.14% con el electrodo cerámico y del 82.91% y 100% con el electrodo de BDD para las densidades de corriente de 33 y 83 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, frente al 73% y 80.74% para el cerámico y al 80.16% y 83% para el electrodo de BDD en ausencia de membrana, tal y como se había mencionado anteriormente. Por tanto, tal como ocurre con los otros CEs estudiados, la mineralización completa del CVP y de sus subproductos orgánicos se consigue con el electrodo de BDD en presencia de membrana y aplicando la mayor densidad de corriente estudiada en la presente Tesis.

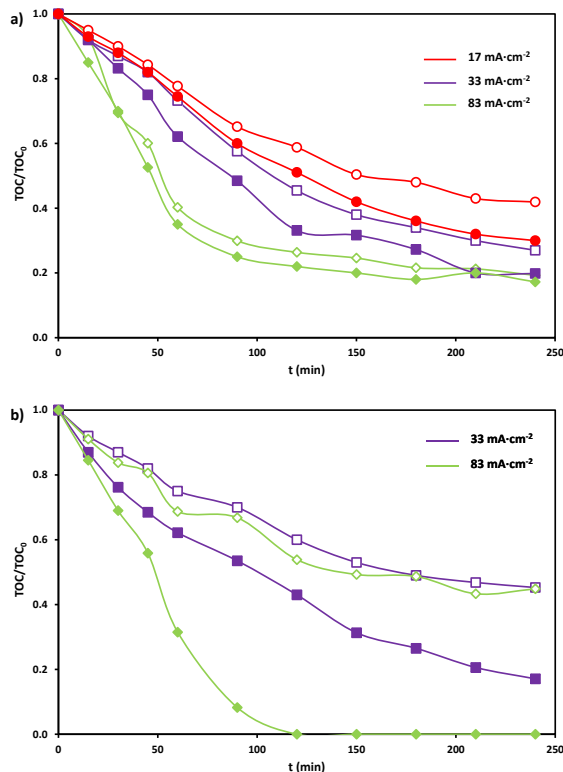


Figura 4. 32. Efecto de la densidad de corriente sobre la evolución de la concentración relativa del TOC con el tiempo durante la degradación electroquímica del CVP. a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

La Figura 4. 33 muestra los valores de ϕ obtenidos mediante la Ecuación 3.16 en función del tiempo de electrólisis. En la Figura 4. 33a se observa que cuando el sistema está limitado por el proceso de transferencia de carga ($17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), inicialmente los valores del alcance de mineralización obtenidos son iguales o cercanos a la unidad, por lo que el CVP que está siendo degradado se está convirtiendo en CO_2 . Posteriormente, los valores de ϕ van disminuyendo con el tiempo de electrólisis, siendo ligeramente mayores con el electrodo de BDD. Cuando el sistema está limitado por la reacción de oxidación del CVP en ausencia de membrana (Figura 4. 33a) se puede observar que el alcance de mineralización es menor a la unidad y va aumentando con el tiempo de electrólisis. Este aumento se debe a que los subproductos orgánicos generados van pasando a CO_2 conforme progresa la electrólisis. Esta misma tendencia se observó para los otros CEs en las mismas condiciones. En cambio, no hay una tendencia clara de ϕ respecto al tipo de electrodo, hecho que no ocurrió con el NOR y el ATL, debido a que con el electrodo de BDD los valores de ϕ fueron mayores.

En el reactor de dos compartimentos (Figura 4. 33b), se vuelve a cumplir que ϕ aumenta con el tiempo de electrólisis. Sin embargo, para el electrodo de BDD aplicando $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a partir de los 120 minutos el alcance de mineralización alcanza la unidad debido a que todo el CVP inicial se ha mineralizado. Para esta configuración de reactor, el electrodo de BDD presenta valores de ϕ superiores a los obtenidos con el electrodo cerámico, debido a que con el electrodo de BDD la mineralización del CVP alcanzada es mayor.

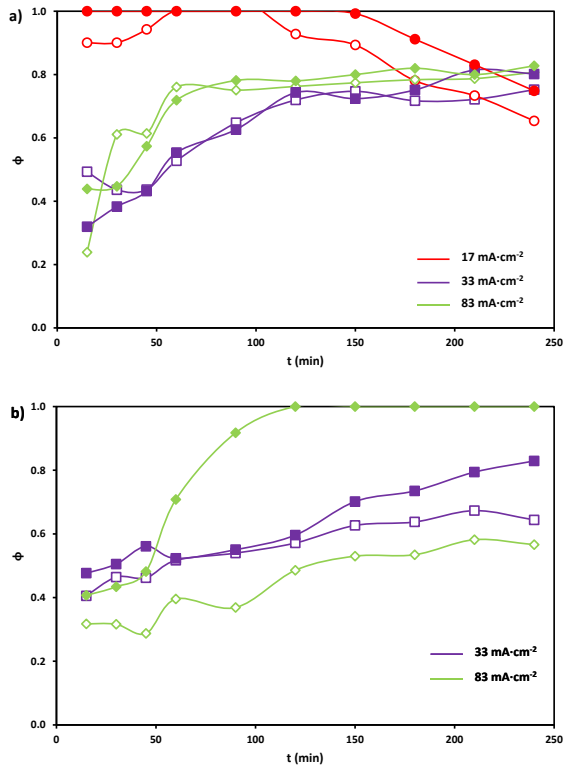
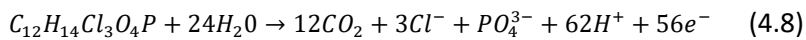


Figura 4. 33. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución del alcance de mineralización (Φ) del CVP con el tiempo a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

Basándose en la fórmula molecular y en la literatura [47], la ecuación de mineralización total del CVP es la siguiente:



Teniendo en cuenta los electrones intercambiados de esta reacción ($n= 56$) se procede al cálculo de la MCE (Ecuación 3.18) en función del tiempo para ambos electrodos (Figura 4. 34). Este parámetro disminuye con el tiempo igual que se observó para los anteriores CE,

puesto que disminuye la materia orgánica presente en disolución. Además, este efecto descendente es más acusado a la menor densidad de corriente de trabajo.

Con el electrodo cerámico, en el reactor de un único compartimento, los valores medios de MCE alcanzados son del 6.1%, 3.22% y 2.83% para las densidades de corriente de 17, 33 y 83 mA·cm⁻², respectivamente. Mientras que con el electrodo de BDD para las mismas condiciones se obtienen unos valores medios de 6.74%, 3.97% y 2.84% siendo, por tanto, este último electrodo ligeramente más eficiente debido a su elevada capacidad para generar oxidantes activos. En presencia de membrana los valores medios de MCE obtenidos con el electrodo cerámico son de 3.16% y 1.70%, y con el electrodo de BDD de 4.94% y 2.14% para las densidades de corriente aplicadas de 33 y 83 mA·cm⁻², respectivamente. En cuanto a la densidad de corriente, la MCE disminuye cuando i aumenta, y esto puede justificarse por el aumento de las reacciones parásitas (Ecuaciones 1.5, 1.6 y de la 3.4 a la 3.6), tal y como se observó para los CEs anteriores.

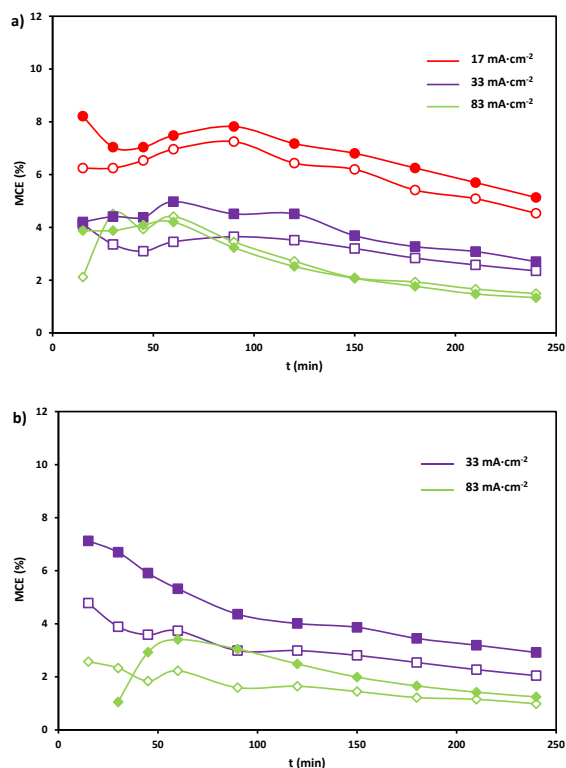


Figura 4. 34. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la eficiencia de corriente de mineralización (MCE) con el tiempo durante la degradación electroquímica del CVP: a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

Por último, se estudia la evolución de la energía consumida por kg de TOC eliminado (Ecuación 3.19) para la electro-oxidación del CVP utilizando ambos electrodos (Figura 4. 35). Cuando el sistema está bajo control por transferencia de carga ($17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), la energía consumida es muy similar para ambos electrodos. En cambio, cuando el sistema está controlado por la reacción de oxidación del CVP por los radicales $\cdot\text{OH}$ generados en la superficie del electrodo, el electrodo de BDD requiere de menos energía para mineralizar la materia orgánica. Con esto se vuelve a confirmar que en el electrodo de BDD se forman más especies oxidantes que, a su vez, éstas oxidan a la materia orgánica.

En cuanto al efecto de la i , igual que ocurrió con el NOR y el ATL, al aumentar la densidad de corriente la energía consumida es mayor, ya que el potencial de celda alcanzado es mayor y las reacciones parásitas, como la formación del O_2 y la oxidación de los sulfatos a persulfatos y radicales sulfato, tienen mayor peso al aumentar i .

En lo que se refiere a la configuración del reactor, para la menor i aplicada la E_c es muy similar en ambas configuraciones de reactor. En cambio, para la mayor i aplicada, la E_c es mayor en presencia de membrana. De manera cuantitativa para las densidades de corriente de 33 y 83 mA·cm⁻², al final de la electrólisis, el electrodo cerámico consume 5937 y 12713 kWh·kgTOC⁻¹ en ausencia de membrana y 5746 y 19095 kWh·kgTOC⁻¹ en presencia de membrana, respectivamente. Y para las mismas condiciones, con el electrodo de BDD al final de la electrólisis se necesitan 4566 y 10673 kWh·kgTOC⁻¹ en el reactor sin dividir y 4134 y 13907 kWh·kgTOC⁻¹ en el dividido.

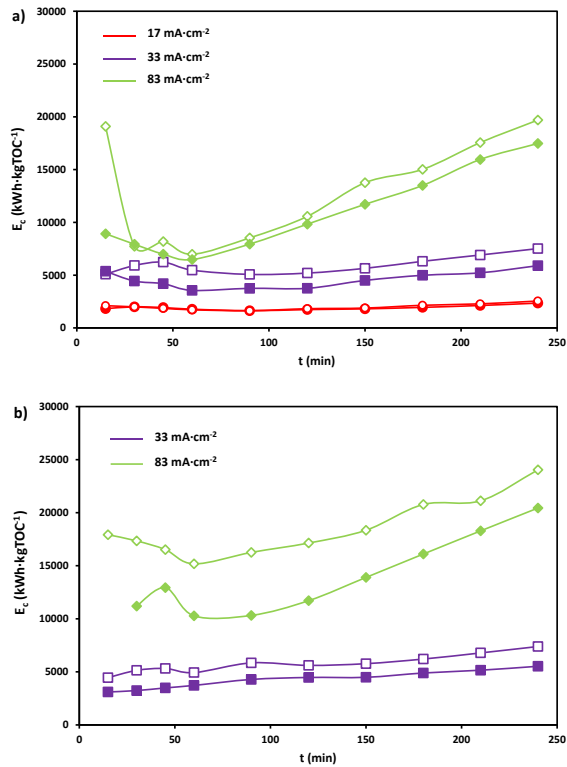


Figura 4. 35. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la evolución de la energía consumida por kg de TOC eliminado (E_c) con el tiempo durante la mineralización electroquímica del CVP: a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

5.4 Comparación de los resultados obtenidos con los tres contaminantes emergentes

Con el objetivo de comprobar la versatilidad de los nuevos electrodos cerámicos, en este apartado se comparan los resultados obtenidos con los 3 CEs analizando los valores de los coeficientes cinéticos y de las eficiencias de corriente de mineralización obtenidas en los apartados anteriores.

Como se ha podido comprobar en apartados anteriores, aplicando las densidades de corriente de 33, 50 y 83 mA·cm⁻² a la degradación de los compuestos estudiados, la velocidad del proceso estaba limitada por la reacción de oxidación del CE mediante los radicales [•]OH (Ecuación 1.17), por lo que se calcularon los valores de los coeficientes cinéticos mediante la Ecuación 1.19. En la Figura 4. 36 se comparan los valores de k'_1 de cada CE en función de la densidad de corriente aplicada, el tipo de ánodo y la configuración del reactor. En esta figura se observa que utilizando el electrodo cerámico basado en SnO₂, para las dos configuraciones del reactor, los valores de k'_1 obtenidos son muy similares para todos los contaminantes emergentes estudiados. En cambio, para el electrodo de BDD la diferencia de k'_1 entre compuestos es mayor, ya que, para el reactor de un único compartimento, los valores de k'_1 obtenidos con el NOR y el CVP son mayores que con el ATL; sin embargo, cuando se introduce la membrana de intercambio catiónico, la constante cinética del ATL es mayor a la obtenida con los otros compuestos.

Además, como ya se comentó anteriormente, en general, con el electrodo de BDD y en presencia de membrana se alcanzan mayores valores de k'_1 para todos los compuestos estudiados, debido al aumento en la generación de especies oxidantes activas y las condiciones ácidas resultantes.

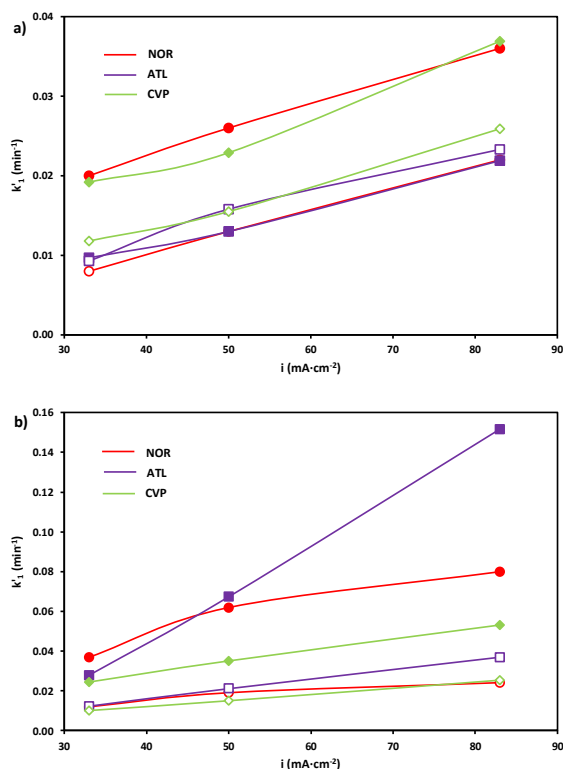


Figura 4. 36. Comparación de la constante cinética aparente (k'_1) para cada CE en función de la densidad de corriente aplicada: a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

En cuanto a los valores medios de la MCE (Ecuación 3.18), a pesar de que todos los valores medios obtenidos de MCE son bajos (Figura 4. 37), son valores típicos alcanzados en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada para otros CEs, como ya se ha comentado en apartados anteriores [48,49]. Respecto al tipo de ánodo utilizado, el electrodo de BDD presenta valores medios de MCE mayores, especialmente en el reactor de membrana para los compuestos NOR y ATL, ya que la membrana evita la reducción en el cátodo de las especies oxidantes electrogeneradas y de los subproductos formados de la oxidación del CE. Comparando los valores de MCE en función del tipo de contaminante, se observa que la mineralización electroquímica del ATL es el proceso que presenta mayor eficiencia eléctrica, seguida

de la electro-oxidación del NOR y, por último, el del CVP, siendo por tanto el proceso menos eficiente eléctricamente. Estos resultados podrían justificarse en base a la configuración de cada molécula, y están de acuerdo con los índices Biowin de cada CE determinados mediante el software EPI Suite™ (Tabla 4. 4). Los indicadores Biowin son estimaciones de la biodegradabilidad aeróbica y anaeróbica de las sustancias químicas orgánicas obtenidas de modelos desarrollados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA de los Estados Unidos). Estos modelos se basan en la contribución de los grupos funcionales presentes en cada compuesto [50,51]. El índice Biowin 1 estima la biodegradabilidad de los compuestos en condiciones aeróbicas basándose en datos experimentales de biodegradación. Si el valor es mayor o igual que 0.5, el compuesto se biodegrada rápidamente; por el contrario, si el parámetro Biowin 1 presenta un valor inferior a 0.5, la biodegradación del compuesto no es rápida. Por tanto, según la Tabla 4. 4 se observa que el ATL es el único CE que se puede biodegradar rápidamente, y que el CVP presenta mayor probabilidad de biodegradarse en un menor tiempo que el NOR, ya que su valor de Biowin 1 es más próximo a 0.5. Por otro lado, los Biowin 3 y 4 estiman el tiempo necesario para la biodegradación completa final y primaria, respectivamente, y oscilan entre 1 y 5 (5: horas, 4: días, 3: semanas, 2: meses, 1: años). Comparando estos índices entre los tres contaminantes estudiados, se vuelve a observar que el ATL es el compuesto que menos tiempo necesita para biodegradarse, siendo necesario un periodo de días para la biodegradación primaria y de semanas o meses para la mineralización completa; seguido del CVP, con un tiempo de degradación de días o meses para la primaria y de meses para la final; y, por último, el NOR con un periodo de semanas para la primaria y de meses para la mineralización completa.

Por tanto, se observa que los resultados obtenidos de eficiencia para el ATL están en concordancia con los índice de Biowin, ya que es el contaminante que muestra mayor facilidad para degradarse. En cambio, la degradación del NOR presentó mayores valores de MCE que la degradación del CVP, a pesar de que sus índices de Biowin indican que el CVP tiene mayor probabilidad de que se degrade en menos

tiempo. Esto puede deberse a la diferencia del contenido inicial de TOC (60 ppm para el NOR y 24 ppm para el CVP), ya que la MCE se obtiene a partir del TOC eliminado después de un cierto tiempo (Ecuación 3.18).

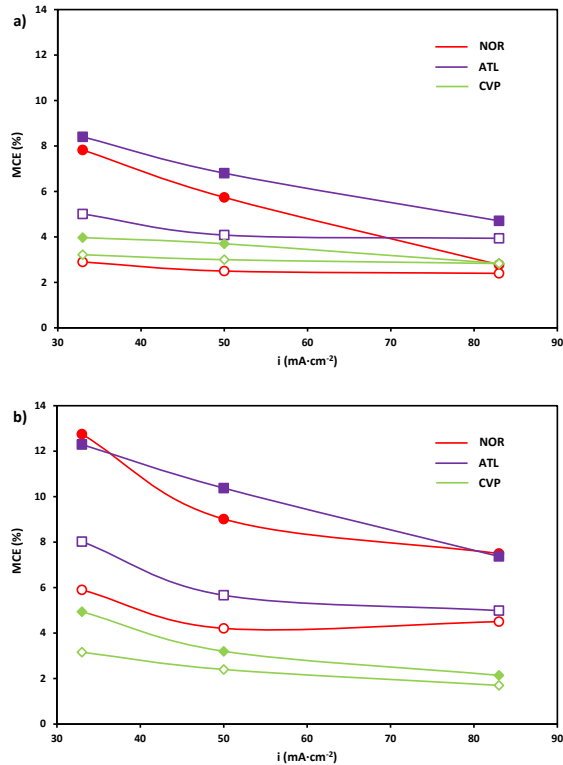


Figura 4. 37. Comparación de los valores medios de MCE obtenido para cada CE en función de la densidad de corriente aplicada: a) Reactor sin membrana y b) Reactor con membrana. Los puntos sólidos representan los resultados obtenidos con el electrodo de BDD y los vacíos con el electrodo EC2.

Tabla 4. 4. Biodegradabilidad aeróbica estimada para cada CE determinados mediante el software EPI Suite™.

	Biowin 1	Biowin 3	Biowin 4
NOR	-0.392	1.944	3.200
ATL	1.300	2.600	3.850
CVP	0.414	1.970	3.36

6 Influencia de la concentración del electrolito sobre los procesos de electro-oxidación

El objetivo de este apartado es el estudio de la influencia de la concentración del Na_2SO_4 como electrolito soporte sobre la degradación electroquímica de los CEs utilizando como ánodos el electrodo de BDD y el electrodo cerámico laminar de SnO_2 dopado con Sb. Para ello, las concentraciones de Na_2SO_4 utilizadas fueron 0.014, 0.05 y 0.1 M; en el reactor de un único compartimento; y, aplicando las densidades de corriente de 33 y 83 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Las conclusiones en cuanto a la influencia de la concentración de electrolito soporte sobre la degradación de los CEs fueron las mismas para los tres CEs, por lo que en este apartado solo se presentan los resultados obtenidos con el CVP.

La Figura 4. 38 muestra la evolución de la concentración relativa del CVP frente al tiempo en función de la concentración del Na_2SO_4 y de la densidad de corriente aplicada. Usando el electrodo cerámico (Figura 4. 38a), al aumentar la concentración de electrolito soporte, la degradación del CVP es menor, siendo esta diferencia más notable para la menor i aplicada (33 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y durante los primeros tiempos de ensayo. Por ejemplo, para las concentraciones de Na_2SO_4 de 0.014, 0.05 y 0.1 M a los 45 minutos de electrólisis, aplicando una i de 33 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se alcanza una degradación del 41.2%, 33.6% y 32.9% de CVP, y para 83 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ una degradación del 65.1%, 62.4% y 61.5% de CVP, respectivamente. Para la mayor i (83 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) con este electrodo, prácticamente se alcanza el 100% de degradación del CVP a los 180 minutos de ensayo con las tres concentraciones de electrolito soporte. Utilizando el electrodo de BDD (Figura 4. 38b), para una misma densidad de corriente, el aumento de la concentración del electrolito soporte supone una mejora en la velocidad de degradación del CVP, y este aumento es más acusado a 33 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para la menor i (33 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), a los 45 minutos de ensayo, el CVP se ha eliminado en un 57.9%, 59.1% y 66.9% para las concentraciones de Na_2SO_4 de 0.014,

0.05 y 0.1 M, respectivamente. En cambio, para la mayor i aplicada y las mismas condiciones de ensayo, el porcentaje de CVP degradado es de 82.6%, 84.7% y 85.15%, respectivamente, alcanzando generalmente la degradación completa del CVP a los 120 minutos de electrólisis. Por tanto, igual que ocurre en los estudios anteriores, con el ánodo de BDD y a la mayor densidad de corriente, la velocidad de degradación del CE es mayor, ya que la capacidad para generar especies oxidantes activas es mayor.

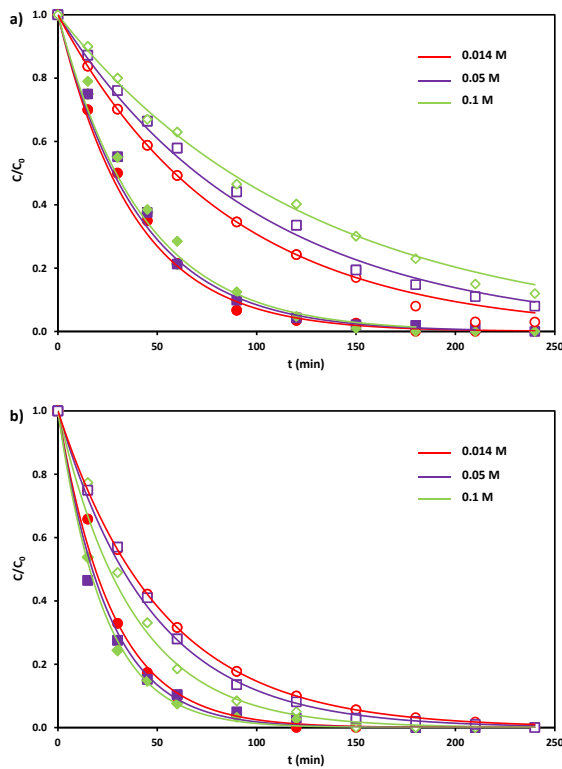


Figura 4. 38. Efecto de la concentración del Na_2SO_4 sobre la evolución de la concentración relativa del CVP en función del tiempo utilizando como ánodos a) el electrodo EC2 y b) el electrodo de BDD. Los puntos vacíos representan los resultados obtenidos con una i aplicada de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y los puntos sólidos con $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Como se puede observar en la figura anterior, el sistema se encuentra limitado por la reacción de oxidación del CVP por los radicales $\cdot\text{OH}$, ya que la evolución de la concentración relativa de CVP en todos los ensayos representados es exponencial y al estar el sistema perfectamente agitado se asume que no hay limitación de transporte de materia. Por tanto, los datos se ajustaron a un sistema de pseudo-primer orden y los valores de k'_1 se calcularon mediante la Ecuación 1.19, tal y como se ha explicado con anterioridad. En la Figura 4. 39 se representan los valores de k'_1 frente a la concentración del Na_2SO_4 para las dos densidades de corriente aplicadas en ambos electrodos. Utilizando el electrodo cerámico se puede comprobar, que la velocidad de degradación del CVP tiende a disminuir con la concentración del electrolito soporte, tal como se ha comentado anteriormente. Como ya han observado otros autores [15,52], el hecho de que al aumentar la concentración del Na_2SO_4 como electrolito soporte la velocidad de degradación empeore, puede deberse a que se adsorban a la superficie anódica una mayor cantidad de iones sulfatos minimizando los sitios activos y, por tanto, inhibiendo la electrogeneración de especies oxidantes, principalmente de los radicales $\cdot\text{OH}$. Por el contrario, con el electrodo de BDD para ambas i aplicadas, la velocidad de degradación del CVP aumenta con la concentración del Na_2SO_4 . Esta mejora se atribuye a que el electrodo de BDD, además de producir $\cdot\text{OH}$ [53], también produce $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{SO}_4\cdot$ por oxidación de los sulfatos de acuerdo con las Ecuaciones de la 3.4 a la 3.6. Estas especies presentan un elevado poder de oxidación (2.07 V y 2.4 V vs SHE, respectivamente) [54,55], por lo que son capaces de oxidar compuestos orgánicos. Para ambos electrodos, y como ya se había comprobado anteriormente con este CE, un aumento en la i supone un aumento en k'_1 , ya que también aumenta la generación de especies oxidantes, especialmente los radicales $\cdot\text{OH}$.

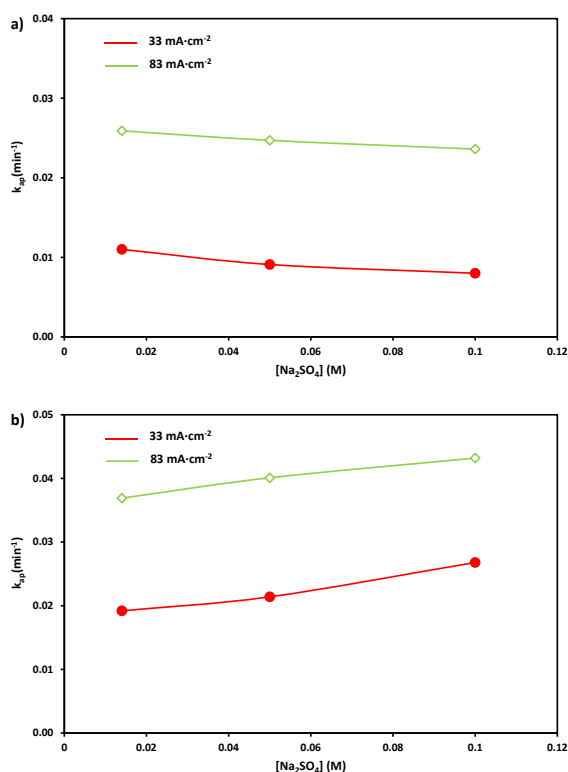


Figura 4. 39. Efecto de la concentración del Na_2SO_4 sobre la constante cinética aparente (k'_a) en función de la densidad de corriente aplicada durante la electro-oxidación del CVP con: (a) el electrodo EC2 y (b) el electrodo de BDD.

En la evolución de los espectros UV/VIS de este estudio (Figura 4. 40) cabe destacar dos aspectos importantes: la disminución de la absorbancia en general de todo el espectro con el tiempo, y el aumento a longitudes de onda próximas a 200 nm, siendo más notable para el electrodo de BDD y a mayores densidades de corriente aplicadas. Por tanto, este aumento de la absorbancia es mayor cuanto mayor es la concentración del Na_2SO_4 inicial, por lo que se asocia a la formación de los iones persulfatos ya que éstos iones absorben a la longitud de onda de 205 nm [23].

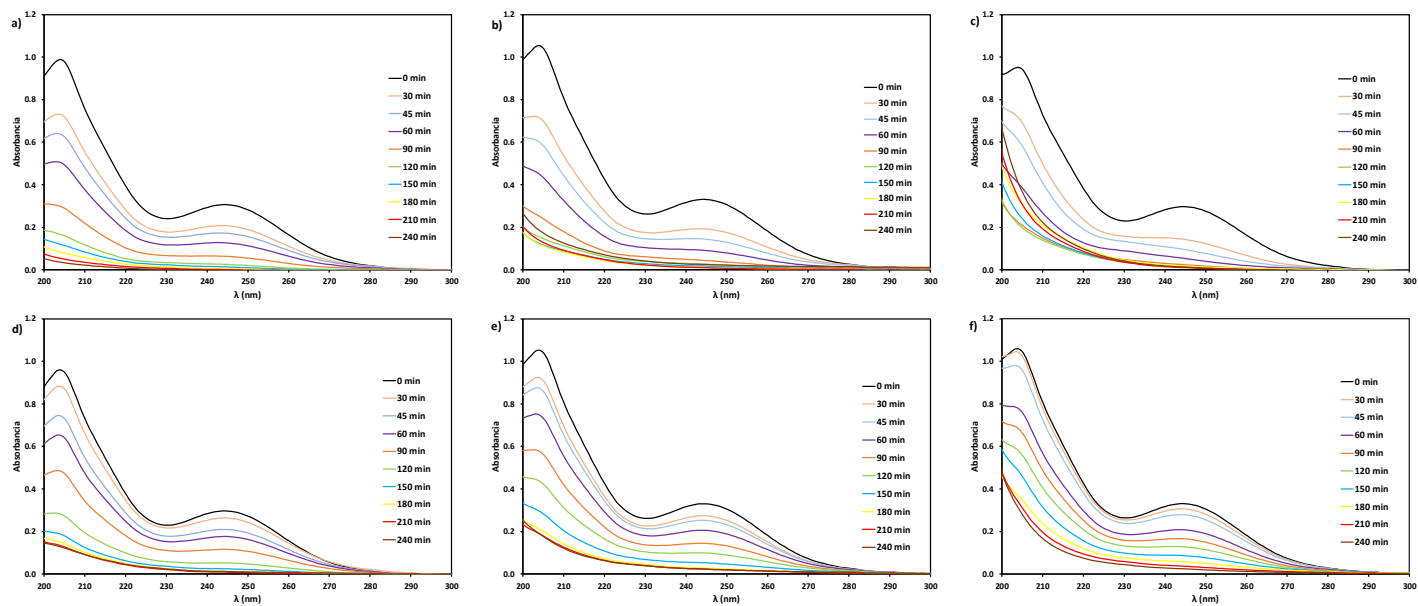


Figura 4. 40. Evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo de electrólisis durante el estudio de la influencia de la concentración del electrolito soporte en la degradación electroquímica del CVP para una densidad de corriente de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: a) electrodo de BDD a 0.014 M de Na_2SO_4 ; b) electrodo de BDD a 0.05 M de Na_2SO_4 ; c) electrodo de BDD a 0.1 M de Na_2SO_4 ; d) electrodo EC2 a 0.014 M de Na_2SO_4 ; e) electrodo EC2 a 0.05 M de Na_2SO_4 ; y, d) electrodo EC2 a 0.1 M de Na_2SO_4 .

La Figura 4. 41 muestra la influencia de la concentración de Na_2SO_4 sobre la mineralización del CVP (Figura 4.38). La tendencia observada para cada electrodo es muy similar a la de la degradación del CVP. Un aumento en la concentración del Na_2SO_4 , disminuye la velocidad del proceso de mineralización del CVP con el electrodo cerámico y aumenta con el electrodo de BDD. En cuanto a la densidad de corriente aplicada, se observa que cuando este parámetro aumenta la cantidad de materia orgánica mineralizada también aumenta para un mismo tiempo de electrólisis, ya que a mayor densidad de corriente aplicada la formación de especies oxidantes es mayor, tal y como se ha comentado apartados anteriores. Al final de la electrólisis, con la menor i ($33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), el CVP se había mineralizado en un 73.0%, 67.1% y 61.9% utilizando el electrodo cerámico y en un 80.2%, 83.1 y 84.8% utilizando el de BDD para las concentraciones de Na_2SO_4 de 0.014, 0.05 y 0.1 M, respectivamente. En cambio, para la mayor i aplicada y las mismas condiciones de ensayo, el porcentaje de CVP mineralizado fue de 80.7%, 78.9% y 75.0% con el electrodo cerámico y de 82.8%, 90.0% y 92.5% con el de BDD, respectivamente.

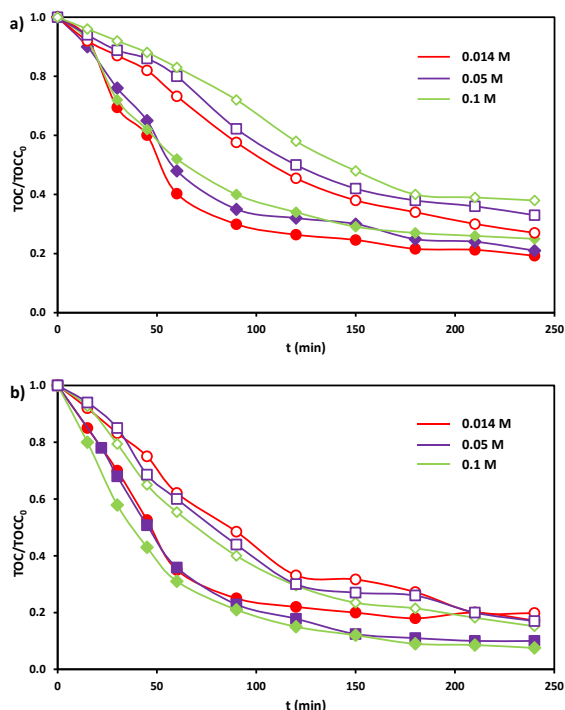


Figura 4. 41. Efecto de la concentración del Na_2SO_4 sobre la evolución de la concentración relativa del TOC en función del tiempo durante la electro-oxidación del CVP con: (a) el electrodo EC2 y (b) el electrodo de BDD. Los puntos vacíos representan los resultados obtenidos con una i aplicada de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y los puntos sólidos con $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Como ya se ha comentado anteriormente, mediante el parámetro ϕ (Ecuación 3.16) se puede comprobar si la degradación electroquímica del CVP es a CO_2 o, por el contrario, se forman productos intermedios. La Figura 4. 42 muestra la evolución del alcance de mineralización con el tiempo en función del tipo de ánodo, la densidad de corriente aplicada y la concentración del electrolito soporte. Para el electrodo cerámico, (Figura 4. 42a), a partir de los 120 minutos de ensayo, ϕ permanece prácticamente constante, indicando que todo el CVP que se degrada se mineraliza a la misma velocidad, y hay una fracción de CVP que no llega a mineralizarse, ya que el parámetro ϕ es inferior a la unidad. Los valores de ϕ obtenidos a la mayor concentración de Na_2SO_4 son ligeramente inferiores que los obtenidos a menores

concentraciones. De menor a mayor concentración de Na_2SO_4 , al final de cada ensayo con este electrodo se logra obtener un alcance de mineralización del 75.3%, 72.8% y 70.5% para la densidad de corriente de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y del 80.7%, 79.0% y 75.0% para la densidad de corriente de $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por otro lado, con el electrodo de BDD, se observan dos zonas. Para tiempos inferiores a 90 minutos, ϕ aumenta con el tiempo y a partir de los 90 minutos ϕ permanece prácticamente constante con el tiempo. Comparando con el electrodo cerámico, los valores finales de ϕ obtenidos con el electrodo de BDD son ligeramente superiores ya que el electrodo de BDD genera más especies oxidantes. Para el electrodo de BDD, a los 240 minutos de electrólisis para la menor densidad de corriente y de menor a mayor concentración de Na_2SO_4 los valores de ϕ obtenidos son de 80.2%, 83.0% y 84.8%; y para la mayor densidad de corriente son de 82.3%, 90.1% y 92.5%, respectivamente.

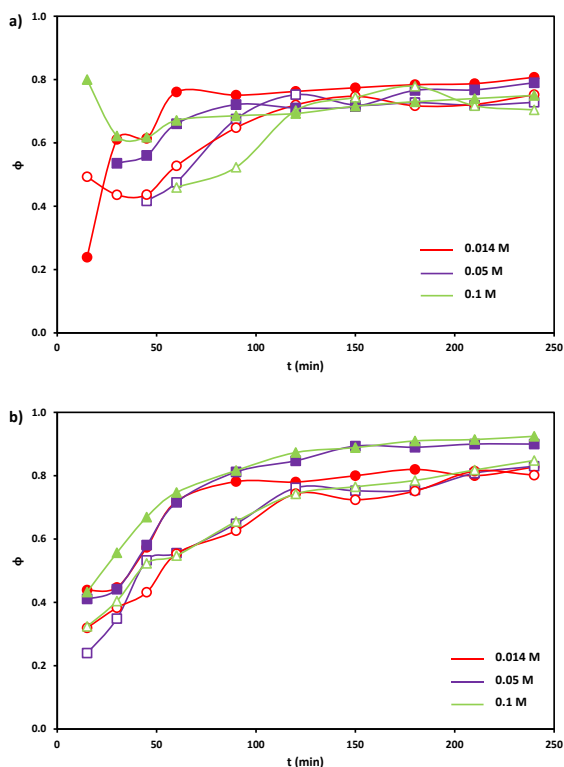


Figura 4. 42. Efecto de la concentración del Na_2SO_4 sobre la evolución de Φ con el tiempo usando como ánodos: (a) el electrodo EC2 y (b) el electrodo de BDD. Los puntos vacíos representan los resultados obtenidos con una i aplicada de $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y los puntos sólidos con $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La Figura 4. 43 muestra la evolución de la eficiencia de corriente de mineralización (Ecuación 3.18) y la energía consumida (Ecuación 3.19) para las distintas concentraciones de Na_2SO_4 . En cuanto a la MCE (Figuras 4. 43a y 4. 43b), para el electrodo cerámico no se observa una tendencia clara en lo que se refiere a la concentración de Na_2SO_4 y, sin embargo, con el electrodo de BDD, aumentar la concentración del electrolito soporte favorece la eficiencia de corriente de mineralización. Esto se debe a la capacidad de cada electrodo para generar persulfatos y radicales sulfato a partir de la oxidación de los iones sulfato [53]. En el caso del electrodo de BDD, la generación de iones persulfato es mayor que con el electrodo cerámico y al haber

mayor cantidad de estos iones oxidantes, la mineralización del compuesto es mayor. En cuanto a la densidad de corriente aplicada, vuelve a comprobarse que a mayor i la contribución de las reacciones parásitas (Ecuaciones 1.5, 1.6 y 3.3-3.6) tiene mayor peso que a menores i , por ello la MCE es menor.

En términos de energía consumida por kilogramo de TOC eliminado (Figuras 4. 43c y 4. 43d), se observa que independientemente del electrodo, si se trabaja a menor concentración de electrolito soporta la energía necesaria para eliminar un kg de TOC es mayor, ya que la conductividad de la disolución es menor y, por tanto, el potencial de celda (U_c) alcanzado es mayor. Finalmente, aunque ambos electrodos presentan valores de U_c similares (no se muestran), el electrodo de BDD consume una energía ligeramente menor que el electrodo cerámico, ya que la cantidad de CVP mineralizado es mayor debido a que la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ electrogenerados en su superficie es mayor que en electrodo cerámico. En cuanto a la densidad de corriente aplicada, los valores de E_c son mayores cuando la i aplicada aumenta debido al aumento también en los valores de U_c y de las reacciones parásitas (Ecuaciones 1.5, 1.6 y 3.3-3.6), como ya se comentó en los apartados anteriores.

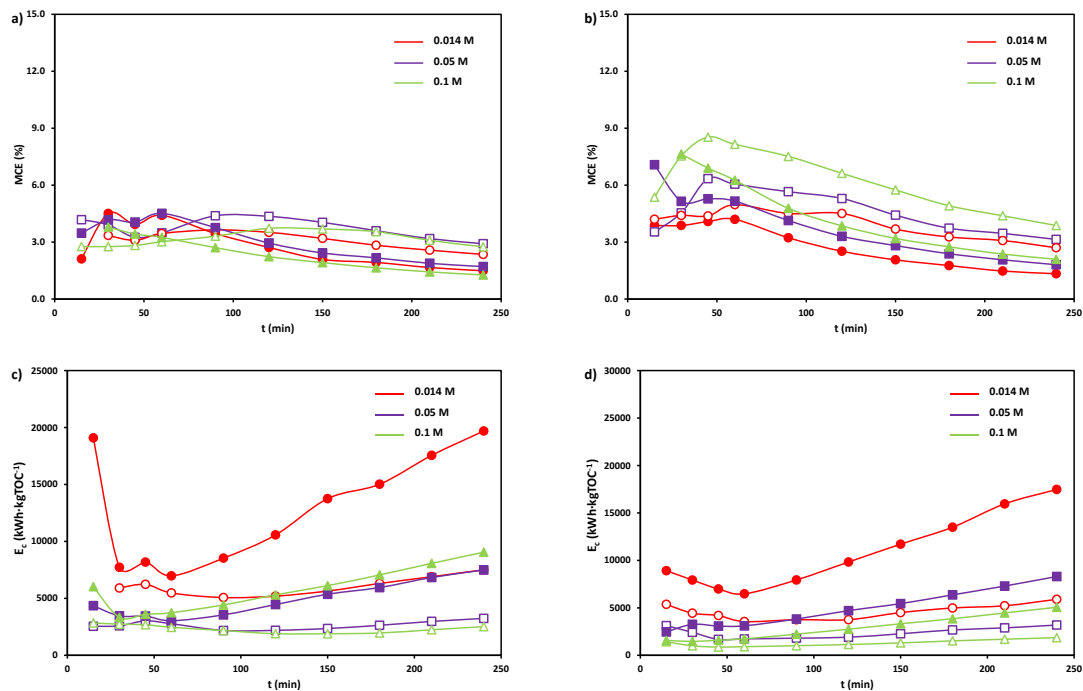


Figura 4. 43. Efecto de la concentración del Na₂SO₄ sobre la evolución de (a y b) la MCE y de (c y d) la E_c por kg de TOC eliminado en función del tiempo durante la mineralización del CVP con: (a y c) corresponde al electrodo EC2 y (b y d) al electrodo de BDD. Los puntos vacíos representan los datos obtenidos con una *i* aplicada de 33 mA·cm⁻² y los puntos sólidos con 83 mA·cm⁻².

7 Efecto de la adición de CuO en el electrodo cerámico de SnO₂ dopado con antimonio sobre los procesos de electro-oxidación

Los electrodos cerámicos basados en SnO₂ dopados con antimonio presentan el inconveniente de su baja capacidad de sinterización que dificulta su proceso de fabricación. Una solución a este problema es la adición de un “ayudante de sinterizado”, como es el óxido de cobre [56]. Sin embargo, la adición de este óxido provoca una disminución significativa del volumen de poro, reduciéndose de esta manera el área activa. Para solucionar esto, se puede añadir coque como materia prima del electrodo, que al calcinarse actúa como un generador de poros [57]. Así, en este apartado se llevan a cabo ensayos de electro-oxidación del NOR (100 ppm de NOR y 0.014 M de Na₂SO₄) con estos nuevos electrodos cerámicos de CuO en presencia y ausencia de coque. Los ensayos de este apartado se llevan a cabo en el reactor de dos compartimentos y aplicando una i de 83 mA·cm⁻². Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos con el electrodo EC2 y con el electrodo de BDD.

La Figura 4.44 presenta la evolución de la degradación y mineralización del NOR para los cuatro electrodos objeto de estudio. La degradación del NOR al final de cada ensayo es completa con todos los electrodos, excepto con el electrodo cerámico de CuO en presencia de coque (Figura 4.44a). La degradación más rápida del NOR se obtiene con el ánodo de BDD, ya que se consigue la degradación completa en tan sólo 60 minutos; seguido del electrodo cerámico de CuO, que lo consigue en 120 minutos. Con el electrodo EC2 el NOR se elimina completamente a los 210 minutos y con el electrodo que contiene coque solo se consigue degradar el 80% del NOR al final de la electrolisis. En cuanto a la evolución de la concentración relativa del TOC (Figura 4.44b), el electrodo cerámico con CuO mineraliza la materia orgánica a mayor velocidad que los demás electrodos cerámicos, alcanzando la mineralización completa a las 4 horas de

ensayo. Los valores finales de mineralización alcanzados fueron del 38%, 95.91% 64.5% y 99.3%, para los electrodos cerámicos de CuO en presencia y ausencia de coque, el electrodo EC2 y el electrodo de BDD, respectivamente. Se concluye, por tanto, que la adición de CuO, como ayudante de sinterizado, mejora el proceso de electro-oxidación para los electrodos cerámicos de SnO₂, pero la presencia de coque, aunque aumenta la porosidad del electrodo, empeora el rendimiento con respecto a la degradación y mineralización del NOR. Además, la disolución final tratada con el ánodo que contiene coque presenta sólidos en suspensión, debido a la desintegración del mismo.

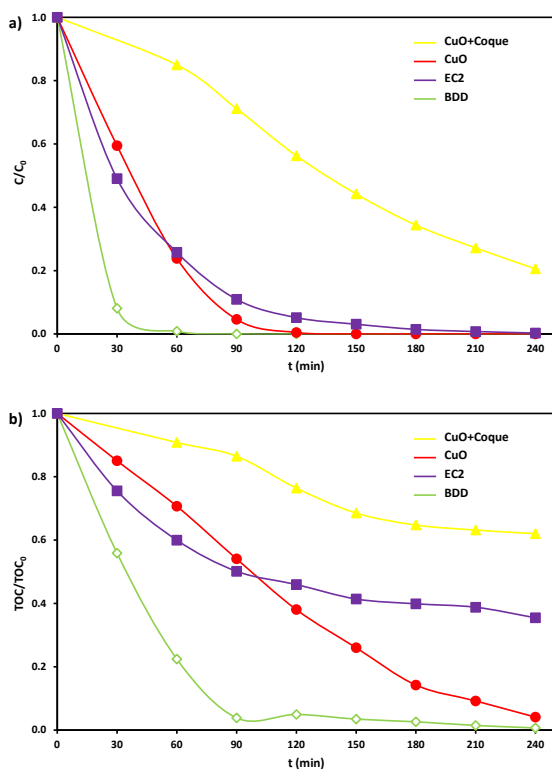


Figura 4. 44. Evolución de la concentración relativa del a) NOR y b) TOC en función del tiempo de electrólisis para los diferentes materiales de electrodo a una densidad de corriente de 83 mA·cm⁻² y en presencia de la membrana de intercambio catiónico.

Sin embargo, los resultados mostrados en la figura anterior con el electrodo cerámico de CuO son los obtenidos durante su primera aplicación, en este caso el cobre presente en la superficie anódica actúa como catalizador de la oxidación de compuestos orgánicos. Este comportamiento catalítico del Cu^{2+} también ha sido observado por otros autores durante la oxidación de compuestos fenólicos [58–61]. Con los usos sucesivos de este ánodo los resultados obtenidos son peores, llegando a degradar menos que el electrodo cerámico EC2, tal como se observa en la Figura 4. 45a donde se representa la evolución de la concentración relativa de NOR con el tiempo tras varios usos del electrodo que contiene CuO. Como puede observarse, entre la segunda y la tercera aplicación del electrodo los resultados obtenidos son similares en cuanto a la degradación del NOR, pero hay una clara disminución del NOR degradado con respecto al primer uso del electrodo. El efecto de los sucesivos usos del electrodo sobre la evolución de la concentración relativa de TOC se muestra en la Figura 4. 45b. Se observa que la fracción de NOR mineralizada disminuye con el número de empleos del electrodo. Así, el porcentaje de mineralización disminuye del 95.91% cuando el electrodo se utiliza por primera vez al 45 % y el 27.9 % para el segundo y el tercer uso respectivamente. A partir de la tercera aplicación del electrodo, los resultados que se obtienen para la eliminación del NOR y del TOC no varían prácticamente.

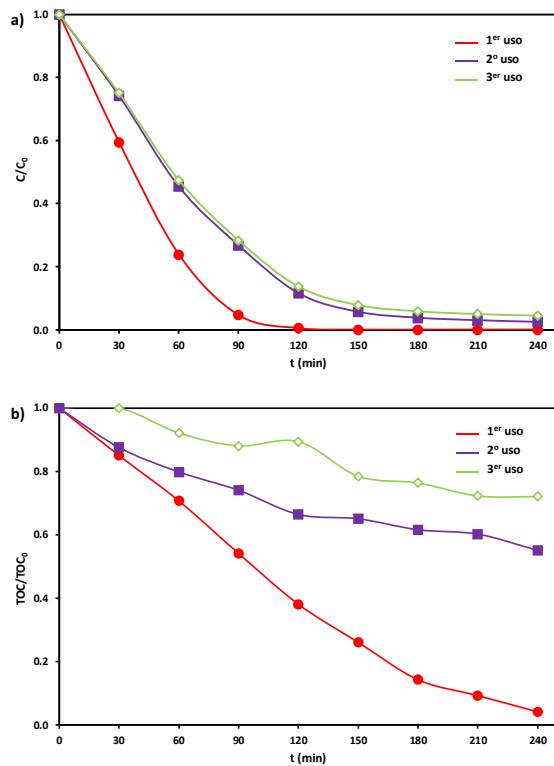


Figura 4. 45. Efecto del número de usos del electrodo cerámico de CuO sobre la evolución de la concentración relativa del a) NOR y b) TOC a una densidad de corriente aplicada de $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y en presencia de la membrana de intercambio catiónico.

La disolución paulatina del CuO de la superficie del electrodo durante los distintos empleos del electrodo, hace que la composición del electrodo acabe siendo similar a la del electrodo cerámico EC2. Sin embargo, cómo presenta una superficie activa menor, junto a una mayor resistividad (de casi 7 veces más) y un volumen de poro prácticamente nulo, todo ello, hace que los resultados obtenidos en estas condiciones sean peores.

En la Figura 4. 46 se muestra una fotografía de un electrodo cerámico con CuO a) nuevo y b) usado. A simple vista se puede comprobar que la superficie del electrodo usado es más blanquecina debido a la pérdida del cobre. El electrodo usado presenta el mismo color que un

electrodo EC2. Así mismo, la presencia de Cu en disolución también fue verificada mediante su medida por espectroscopía de absorción atómica. Por tanto, estos electrodos de CuO no son viables para ser utilizados como ánodos en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada.



Figura 4. 46. Fotografía de a) un electrodo cerámico de CuO nuevo y b) otro utilizado como ánodo para la electro-oxidación del NOR en medio Na_2SO_4 .

8 Determinación de otros agentes oxidantes generados durante la electrolisis

Tal y como se ha mencionado en apartados anteriores, durante el transcurso de la oxidación electroquímica de los CEs puede producirse la oxidación del medio, dando lugar a la formación de especies oxidantes como persulfatos, radicales sulfato o peróxido de hidrógeno, además de los radicales $\cdot\text{OH}$. La determinación de los iones $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y del H_2O_2 , se llevó a cabo mediante yodometría y espectrofotometría UV, tal como se describe en el *Capítulo III*. La cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{SO}_4\cdot^-$ no se puede determinar mediante esta técnica debido a su corto tiempo de vida [62–64].

En ninguno de los ensayos realizados se detectó la presencia del peróxido de hidrógeno, por lo que la cantidad de oxidantes totales determinados por yodometría se debe únicamente a los persulfatos, ya que el electrolito soporte solo contiene Na_2SO_4 .

La Tabla 4. 5 muestra la concentración de persulfatos electrogenerados en función de las condiciones experimentales estudiadas a una concentración de Na_2SO_4 de 0.014 M. En este apartado únicamente se van a mostrar los valores medios obtenidos para los diferentes CEs, puesto que la concentración de persulfatos fue similar para cada uno de ellos y solo dependió de las condiciones de operación. En cuanto al tipo de electrodo, se comprueba que el electrodo de BDD produce más persulfatos que el electrodo cerámico, y esta diferencia es más acusada en el reactor con membrana de intercambio catiónico, ya que la membrana evita la reducción en el cátodo de estos iones a sulfatos. Por ello, con el electrodo de BDD el uso de la membrana provoca un aumento de la concentración de persulfatos en el anolito del orden de 5 y 20 veces con respecto al reactor sin membrana para las densidades de corriente aplicadas de 33 y 83 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Con el electrodo cerámico, en el reactor de un único compartimento no se detectó la formación de persulfatos. Sin embargo, en el reactor dividido utilizando el electrodo

cerámico sí que se generan persulfatos, aunque en concentraciones del orden de 10 veces menores que con el electrodo de BDD. En cuanto a la densidad de corriente aplicada, a mayor i mayor es la concentración de persulfatos electrogenerados, ya que la velocidad de oxidación del medio es mayor. Estos resultados están en concordancia con las evoluciones de los espectros UV/VIS con el tiempo para los distintos CEs (Figuras 4. 13, 4.21 y 4.31) donde se observó la aparición de una banda de absorbancia entre 200 y 210 nm asociada a la presencia de los iones persulfato, siendo esta nueva banda más notable para el electrodo de BDD y en presencia de membrana. También se comprueba que estos oxidantes pueden contribuir al aumento de la velocidad de degradación de los tres compuestos estudiados, ya que esta velocidad aumenta con la densidad de corriente aplicada, en presencia de membrana y utilizando el electrodo de BDD, tal como la concentración presente de iones persulfato en disolución.

Tabla 4. 5. Concentración media de persulfatos electrogenerados en función de las condiciones experimentales estudiadas para 0.014 M de Na_2SO_4 .

Configuración del reactor	Electrodo	i ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (ppm)
Sin membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	17*	57.6
		33	105.6
		50	115.2
		83	144.0
	Cerámico EC2	17*	0.0
		33	0.0
		50	0.0
		83	0.0
Con membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	33	566.4
		50	870.0
		83	2985.6
	Cerámico EC2	33	57.6
		50	142.2
		83	268.8

*solo para el CVP

En cuanto al efecto de la concentración del electrolito soporte sobre la concentración de iones persulfato generados, en la Tabla 4. 6 se observa que cuando se utiliza el electrodo cerámico en el reactor sin membrana, para concentraciones de electrolito soporte de 0.05 y 0.1 M sí que se observa la formación de iones $S_2O_8^{2-}$, pero las concentraciones son muy inferiores a las obtenidas con el ánodo de BDD. Por otro lado, con el electrodo de BDD, la concentración de iones $S_2O_8^{2-}$ obtenida es mayor cuanto mayores son la i aplicada y la concentración de Na_2SO_4 . Estos resultados están de acuerdo con la evolución de los espectros UV/VIS con el tiempo (Figura 4. 40) donde se observó la aparición de una banda de absorbancia cercana a 200 nm asociada a la presencia de los iones persulfato y que aumentaba con la concentración de electrolito soporte y con el tiempo.

Tabla 4. 6. Concentración de persulfatos electrogenerados durante el estudio de la influencia de la concentración de Na_2SO_4 como electrolito soporte para la degradación electroquímica del CVP en el reactor sin membrana.

Electrodo	[Na_2SO_4] (M)	i ($mA \cdot cm^{-2}$)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)
Cerámico EC2	0.014 M	33	0.0
		83	0.0
	0.05 M	33	9.6
		83	19.2
	0.1 M	33	28.8
		83	56.8
BDD ₂₅₀₀ /Nb	0.014 M	33	105.6
		83	144.0
	0.05 M	33	182.4
		83	288.0
	0.1 M	33	307.2
		83	777.6

9 Determinación de iones mediante cromatografía iónica

La técnica de cromatografía iónica se ha empleado para determinar cationes y aniones inorgánicos de bajo peso molecular presentes en disolución provenientes de la degradación de los CE estudiados. La molécula del NOR (Figura 1. 6) contiene átomos de flúor y de nitrógeno, por tanto, cuando se oxida puede liberar iones F^- , NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- . La molécula del ATL (Figura 1. 7), como solo contiene N (además de C, O y H), cuando se oxida sólo puede liberar los iones NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- . Por último, el CVP (Figura 1. 8), puede liberar iones Cl^- y PO_4^{3-} .

En el caso de los fluoruros de la molécula del NOR, los resultados obtenidos (no mostrados) demuestran que se cumple el balance de materia de estos iones con el NOR degradado (Ecuación 4.2). Por tanto, cuando el NOR está degradado completamente, el 100% de los F^- se encuentran liberados en la disolución, a pesar de que no se haya alcanzado la mineralización completa.

En cuanto a la concentración de los iones inorgánicos que contienen nitrógeno, se observó una tendencia similar para el NOR y para el ATL en las condiciones estudiadas. Se comprobó que con el electrodo de BDD se lograba un mayor porcentaje de nitrógeno total liberado de la molécula respecto al electrodo cerámico. Los cromatogramas revelaron la formación de iones amonio y nitrato; sin embargo, la concentración de iones nitrito fue prácticamente nula. La tendencia para formar iones NO_3^- y NH_4^+ depende de diversos factores: la densidad de corriente aplicada, el tiempo de electrólisis, tipo de electrodo y configuración del reactor. De acuerdo con la literatura [65], se observó mayor tendencia a formar NO_3^- a las densidades de corriente de trabajo más elevadas, mientras que a menores i se favoreció la formación de NH_4^+ . En lo que se refiere al tiempo de electrólisis, al principio del ensayo se observó una mayor concentración de iones NH_4^+ , pero conforme avanzaba el tiempo de electrólisis, la formación de NO_3^- fue mayor. En cuanto al tipo de

electrodo, al final de los ensayos, con el electrodo cerámico se obtuvieron más NH_4^+ , mientras que con el ánodo de BDD se cuantificaron más NO_3^- .

Como ejemplo, la Figura 4. 47 muestra la evolución de las fracciones de NH_4^+ y NO_3^- respecto al nitrógeno inorgánico liberado durante la electro-oxidación del ATL aplicando una i de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en (a) ausencia y (b) presencia de la membrana de intercambio catiónico para el mismo electrodo (BDD). Para ambas configuraciones del reactor se observa una disminución del porcentaje de iones NH_4^+ formados con el tiempo, mientras que el porcentaje de los iones NO_3^- aumenta. En el reactor sin membrana, del nitrógeno total liberado a los 60 minutos de electrólisis, un 61.9% se encontraba en forma de NH_4^+ y un 38.1% en forma de NO_3^- , pero tras 240 minutos de ensayo, estos porcentajes variaron al 22.4% y 77.6%, respectivamente. Sin embargo, en presencia de membrana, el porcentaje de nitrógeno liberado en forma de NH_4^+ y NO_3^- fue de 59.7% y 40.3% a los 60 minutos de electrólisis y de 47.5% y 52.5% tras los 240 minutos, respectivamente. El hecho de que en el reactor sin dividir la fracción de los iones NO_3^- aumente con el tiempo de manera más acusada que en el reactor dividido se debe a que en el reactor sin membrana los iones NH_4^+ formados son también oxidados a NO_3^- , al contrario de lo que ocurre en el reactor dividido, ya que en éste, los iones NH_4^+ pasan a través de la membrana catiónica al compartimento catódico evitando así su oxidación a NO_3^- . Como se puede observar en la Figura 4. 47b, tras los primeros 60 minutos de electrólisis, el 45.2% de los iones NH_4^+ formados estaban presentes en el compartimento anódico y el 54.8% en el compartimento catódico, pero al finalizar el ensayo estos porcentajes variaron al 2.1% y 97.9%, respectivamente.

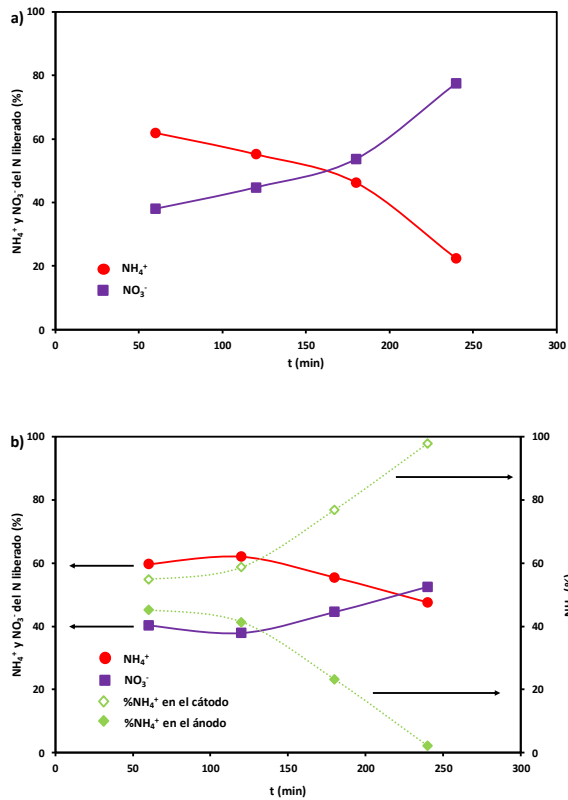


Figura 4. 47. Evolución con el tiempo de las fracciones de NH_4^+ y NO_3^- respecto al nitrógeno inorgánico liberado durante la electro-oxidación del ATL en a) ausencia y b) presencia de membrana a $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ usando el BDD como ánodo.

En lo que se refiere a las concentraciones de fosfatos y de cloruros en los ensayos llevados a cabo con CVP (no mostrados), no se observa una tendencia clara con la i aplicada ni la configuración de reactor. Por el contrario, el tipo de electrodo sí que influye en la formación de estos iones a partir de la degradación de la molécula orgánica, ya que con el electrodo de BDD se alcanzan mayores porcentajes (entre un 55 y 70 % de ambos iones) que con el electrodo cerámico (20-30%).

10 Análisis de toxicidad

Paralelamente al tratamiento electroquímico de los CEs, se llevaron a cabo estudios de toxicidad sobre las muestras tratadas, puesto que en ocasiones los productos finales de la electro-oxidación de compuestos orgánicos pueden ser más tóxicos que el compuesto original [66,67]. Por ello, se comparó la toxicidad de las disoluciones obtenidas al final de cada tratamiento con la de la disolución inicial. Como ya se comentó en el *Capítulo III* de la presente tesis, en este trabajo se llevaron a cabo ensayos de ecotoxicidad de dos tipos: con la bacteria marina luminiscente, *Vibrio Fischeri*, y con la semilla *Lactuca Sativa*. Solo se estudió la ecotoxicidad de las muestras tratadas con el electrodo de BDD y el electrodo cerámico EC2. Las muestras tratadas con el electrodo cerámico de CuO no fueron consideradas en este estudio ya que el Cu liberado del electrodo podría enmascarar los resultados de toxicidad.

10.1 Toxicidad de las disoluciones de Norfloxacin

La Tabla 4. 7 muestra los valores de UT (unidades de toxicidad) obtenidos mediante el método *Vibrio Fischeri* de la disolución inicial de NOR y las disoluciones tratadas por oxidación electroquímica con las dos configuraciones de reactor utilizadas y con los dos ánodos. Se observa que generalmente las disoluciones tratadas son más tóxicas que la disolución inicial (UT nula), y esta diferencia es mucho mayor en el reactor dividido. Para ambas configuraciones de reactor, los valores de UT más bajos se obtienen a la menor i aplicada. En cuanto al tipo de electrodo, las disoluciones tratadas con el electrodo de BDD son más tóxicas que las tratadas con el electrodo cerámico. A pesar de que en el reactor sin dividir los valores de UT son mayores que cero (entre 1 y 5 UT), las muestras no se consideran tóxicas, ya que según la bibliografía, una disolución es tóxica cuando el valor de UT es igual o superior a 10 [68,69]. Sin embargo, para el reactor dividido se obtienen unos valores de UT comprendidos entre 20 y 390 para las densidades

de corriente aplicadas de 50 y 83 mA·cm⁻², por lo que se consideran tóxicas para el medio ambiente.

Tabla 4. 7. Análisis de ecotoxicidad mediante ensayos *Vibrio Fischeri* de la disolución inicial de NOR y las disoluciones tratadas por oxidación electroquímica con las configuraciones de reactor y los dos ánodos.

Configuración del reactor	Electrodo	i (mA·cm ⁻²)	Unidades de Toxicidad (UT)
Disolución inicial			0
Sin membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	33	1
		50	5
		83	3
	Cerámico EC2	50	0
		83	1
Con membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	33	5
		50	390
		83	230
	Cerámico EC2	50	20
		83	200

La Figura 4. 48 muestra los resultados de ecotoxicidad obtenidos con el método *Lactuca Sativa* de la disolución inicial de NOR y de las disoluciones tratadas por oxidación electroquímica en el reactor sin dividir. En esta figura se representa el crecimiento medio de la radícula de las semillas de lechuga para todas las disoluciones estudiadas y la desviación estándar de cuatro réplicas. La línea horizontal discontinua indica la mitad del crecimiento de las semillas que están en contacto con el control, agua destilada, y el asterisco indica las muestras cuyo p-value es inferior a 0.05. Los resultados mostrados son los obtenidos en ausencia de membrana ya que las semillas que estuvieron en contacto con las muestras tratadas en el reactor dividido no germinaron debido a su elevada toxicidad.

Los resultados obtenidos mediante este método siguen la misma tendencia que los obtenidos por el método *Vibrio Fischeri*. Se verifica que la disolución inicial que contiene 100 ppm de NOR y 0.014 M de Na₂SO₄ tampoco es tóxica, ya que el crecimiento radicular medio se

sitúa por encima de la línea horizontal discontinua que indica la mitad del valor de crecimiento radicular obtenido con el agua destilada (control). Sin embargo, todas las muestras tratadas se consideran tóxicas debido a que se inhibe el crecimiento radicular en más de un 50% respecto al agua destilada (se encuentran por debajo de la línea horizontal discontinua). Otro parámetro estadístico que indica si la muestra se considera o no tóxica es el p-value. Este parámetro se utiliza para comprobar la significancia de los resultados de toxicidad obtenidos con un margen de error del 5%. Por tanto, mediante este análisis estadístico, las muestras tratadas también se consideran tóxicas ya que sus valores de p-value son menores a 0.05. Por otra parte, también se puede observar que las disoluciones tratadas con el electrodo cerámico son menos tóxicas que las tratadas con el de BDD para las mismas condiciones experimentales, ya que con este último electrodo el crecimiento radicular es menor.

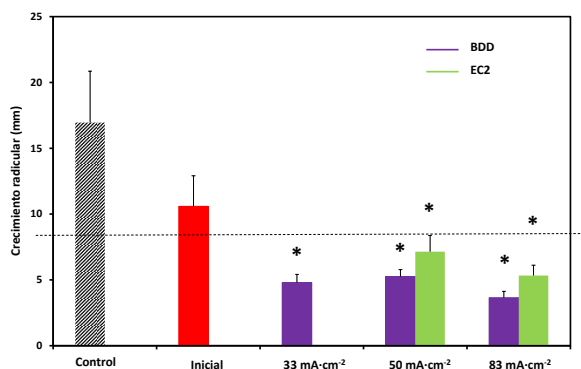
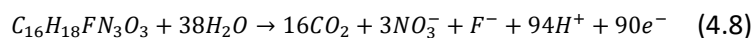


Figura 4. 48. Análisis de ecotoxicidad mediante el test de *Lactuca Sativa* de la disolución inicial de NOR y las disoluciones tratadas por oxidación electroquímica en el reactor sin dividir en presencia de ambos electrodos. * representa la diferencia estadísticamente significativa respecto al control negativo con un nivel de certeza del 95%.

Como se ha comprobado, la disolución inicial siempre es menos tóxica que las disoluciones tratadas, y esta diferencia es mayor cuanto mayor es la degradación de NOR y de TOC, es decir, con el reactor dividido y utilizando el electrodo de BDD. El hecho de que las disoluciones más

tóxicas sean las disoluciones tratadas con menor contenido de materia orgánica al final del tratamiento indica que la toxicidad no se debe a los productos formados a partir de la oxidación del NOR, ya que hay muestras que presentaron una toxicidad elevada a pesar de que se había eliminado toda la materia orgánica, como es el caso del ensayo llevado a cabo con el electrodo de BDD, en presencia de membrana a $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tabla 4. 7). De acuerdo con resultados obtenidos mediante el análisis de cromatografía iónica de las disoluciones tratadas, los productos inorgánicos formados a partir de la oxidación del NOR son los iones fluoruro, amonio y nitrato. Si la reacción fuese completa, se formarían como máximo 6 ppm de F^- , 17 ppm de iones NH_4^+ (Ecuación 4.2) o 58.25 ppm de NO_3^- (si la mineralización del NOR transcurriera con formación de NO_3^- en lugar de NH_4^+ según la Ecuación 4.8). Según estudios de toxicidad llevados a cabo con el método *Daphnia Magna* (48 h) los valores de EC_{50} para el fluoruro sódico, el sulfato de amonio y el nitrato de sodio son 338 ppm, 121.7 ppm y 3581 ppm, respectivamente [70–72], como las cantidades que pueden estar presente en la disolución son inferiores a sus respectivos EC_{50} , la toxicidad de las disoluciones tratadas tampoco puede deberse a estas especies. La toxicidad tampoco se debe al pH, ya que todas las disoluciones se ajustan previamente a los ensayos de toxicidad a un pH de entre 6 y 7.



Por tanto, la toxicidad de estas disoluciones se ha atribuido a los aniones persulfato ($S_2O_8^{2-}$) generados a partir de la oxidación del electrolito soporte (Ecuaciones 3.4 y 3.6). Según la literatura, en ensayos realizados mediante *Daphnia Magna* (48 h) el persulfato sódico presenta una EC_{50} de 133 ppm [73], mientras que el sulfato sódico presenta un valor de EC_{50} de 2564 ppm [74], frente a 180 ppm del NOR [75,76]. Por tanto, estos datos apoyan la premisa de que la elevada toxicidad pueda deberse a los iones persulfato electrogenerados a partir de la oxidación del electrolito soporte. Como se ha comentado, en las disoluciones tratadas con el reactor dividido las semillas no germinaron, y precisamente, estas disoluciones fueron las que más persulfatos contenían según se observó en la Tabla 4. 5, reforzando así el hecho de que la toxicidad se deba a estos iones.

10.2 Toxicidad de las disoluciones del Atenolol

La Tabla 4. 8 muestra los valores de toxicidad (cuantificada como unidades de toxicidad, UT) obtenidos con el método *Vibrio Fischeri* para la disolución inicial y las tratadas durante la degradación electroquímica del ATL en un reactor en presencia y ausencia de membrana, tal y como se realizó en el apartado anterior con el NOR.

Como se puede observar, tanto la disolución inicial como las disoluciones tratadas en el reactor sin membrana para una concentración de Na_2SO_4 0.014 M no muestran toxicidad (UT=0), independientemente del tipo de ánodo y de la densidad de corriente aplicada. Por el contrario, en el reactor dividido, generalmente las disoluciones finales muestran valores de UT positivos y mayores para el electrodo de BDD y las densidades de corriente más elevadas. Comparando estos valores con los datos mostrados en la Tabla 4. 5, se observa que la toxicidad está directamente relacionada con la concentración de persulfatos formados, es decir, a mayor concentración de persulfatos, mayores valores de UT. En el caso del reactor sin dividir, aunque el electrodo de BDD genera persulfatos, éstos no son suficientes para presentar toxicidad en las muestras.

En el caso del ATL, la toxicidad no puede deberse a los iones amonio, ya que si la reacción de la Ecuación 4.6 fuese completa, la concentración máxima de NH_4^+ obtenida sería de 13.5 ppm, y como se ha comentado anteriormente para la toxicidad del NOR, la EC_{50} calculada mediante el método de *Daphnia Magna* (48 h) del sulfato de amonio es de 338 ppm, por lo que dista mucho de este valor. Si se diese el caso de que todo el nitrógeno del ATL pasase a NO_3^- (Ecuación 4.9), la toxicidad tampoco podría deberse a estos iones, ya que la concentración máxima que podría estar presente en disolución sería de 46.56 ppm, y según la bibliografía [70,72], en ensayos de *Daphnia Magna* (48 h) para el nitrato de sodio, la EC_{50} presenta un valor de 3581 ppm. Por tanto, el mismo razonamiento realizado anteriormente para el NOR puede aplicarse al ATL, y los valores de toxicidad se asocian a la presencia de otros iones inorgánicos como los persulfatos, ya que cuando la mineralización es completa (BDD en presencia de

membrana aplicando 50 y 83 mA·cm⁻², Figura 4. 24b) los valores de UT son mayores. Como ya se comentó con el NOR y de acuerdo con diferentes estudios encontrados en la literatura [68,69], ninguna de las muestras estudiadas mediante el método *Vibrio Fischeri* se considera tóxica ya que sus valores de UT no igualan ni superan el valor de 10. A diferencia del NOR, las disoluciones de ATL tratadas en el reactor con dos compartimentos no se consideran tóxicas ya que también sus valores de UT son inferiores a 10.

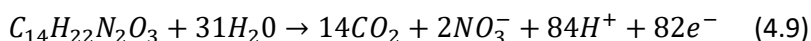


Tabla 4. 8. Análisis de ecotoxicidad mediante ensayos *Vibrio Fischeri* de la disolución inicial de ATL y las disoluciones tratadas por oxidación electroquímica con las dos configuraciones de reactor y los dos ánodos.

Configuración del reactor	Electrodo	i (mA·cm ⁻²)	Unidades de Toxicidad (UT)
Disolución inicial			0
Sin membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	33	0
		50	0
		83	0
	Cerámico EC2	33	0
		50	0
		83	0
Con membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	33	3
		50	3
		83	4
	Cerámico EC2	33	0
		50	3
		83	3

Tal y como ocurre con el NOR, los ensayos con *Lactuca Sativa* solo se muestran para el reactor sin dividir ya que las semillas en contacto con las muestras tratadas en el reactor dividido no germinaron.

La Figura 4. 49 muestra el crecimiento medio de la radícula de las semillas de *Lactuca Sativa* para las disoluciones estudiadas de ATL y la desviación estándar de cuatro réplicas. En cuanto al crecimiento radicular, aunque hay tres disoluciones que se encuentran por debajo de la línea discontinua, sólo una de ellas se considera tóxica ya que el análisis estadístico del p-value da un valor inferior al 0.05, corresponde a una i de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ con el electrodo de BDD. La muestra inicial es menos tóxica que todas las muestras tratadas, ya que su crecimiento radicular es muy similar al de las semillas que estuvieron en contacto con la disolución de control.

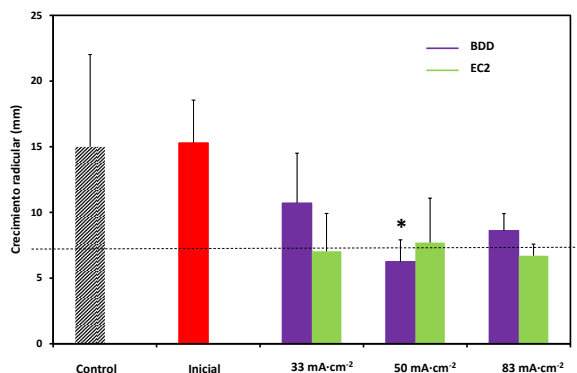


Figura 4. 49. Análisis de ecotoxicidad mediante el método de *Lactuca Sativa* de la disolución inicial de ATL y las disoluciones tratadas por oxidación electroquímica en el reactor sin dividir en presencia de ambos electrodos. * representa la diferencia estadísticamente significativa respecto al control negativo con un nivel de certeza del 95%.

Por tanto, con ambos métodos se verifica que, aunque algunas disoluciones finales son más tóxicas que la inicial debido principalmente a la generación de persulfatos, en todos los casos las disoluciones no se consideran tóxicas. Este hecho contrasta con los resultados de toxicidad obtenidos con el NOR, ya que en general con este último compuesto, las muestras tratadas en las mismas condiciones de oxidación sí que eran tóxicas mediante el método *Lactuca Sativa*, y para el reactor dividido mediante el método *Vibrio*

Fischeri. También se observa que, el método *Lactuca Sativa* es más sensible al ATL que el *Vibrio Fischeri*, resultando así más útil cuando los valores de UT son cero con la bacteria marina.

10.3 Toxicidad de las disoluciones del Clorfenvinfos

Por último, se realizaron medidas de toxicidad para los ensayos de degradación del CVP. En la Tabla 4. 9 se muestran los valores de toxicidad (UT) obtenidos mediante el método *Vibrio Fischeri*. En esta tabla se muestran los valores de UT de las disoluciones iniciales de CVP a tres concentraciones diferentes de Na_2SO_4 (0.014, 0.05 y 0.1 M). En este caso, el CVP sí que presenta valores de UT distintos a 0 para todas las disoluciones iniciales, al contrario de lo que ocurría con los otros dos compuestos estudiados (Tablas 4. 7 y 4. 8). Por tanto, el CVP presenta más toxicidad que el NOR y el ATL para estas bacterias marinas luminiscentes.

Comparando ambos electrodos, se observa que con el electrodo cerámico se obtienen, generalmente, valores de UT nulos por lo que, además de eliminar parte del contaminante y de materia orgánica, disminuye la toxicidad de las muestras mediante este tipo de ensayo. Con el electrodo de BDD, en la mayoría de las muestras tratadas, los valores de UT resultan no nulos, principalmente cuando i aumenta, y en presencia de membrana. En cuanto a la concentración de Na_2SO_4 , los valores de UT son mayores cuando la concentración de Na_2SO_4 aumenta. Como las muestras solo se consideran tóxicas mediante el método *Vibrio Fischeri* cuando el valor de la UT es 10 o superior [68,69], las disoluciones consideradas tóxicas son las obtenidas con el electrodo de BDD en el reactor dividido, para una concentración de Na_2SO_4 de 0.05 M y aplicando una i de $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el reactor sin dividir.

Tabla 4. 9. Análisis de ecotoxicidad mediante ensayos *Vibrio Fischeri* de la disolución inicial de CVP a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 y las disoluciones tratadas por oxidación electroquímica con las dos configuraciones de reactor y los dos ánodos.

Configuración del reactor	Electrodo	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (M)	i ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Unidades de Toxicidad (UT)
Disolución inicial		0.014		3
		0.05		2
		0.1		3
Sin membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	0.014	17	1
			33	3
			50	0
			83	5
		0.05	33	0
			83	13
	0.1	33	0	
		83	9	
	Cerámico EC2	0.014	17	0
			33	0
			50	0
			83	0
		0.05	33	0
			83	0
0.1		33	0	
		83	0	
Con membrana	BDD ₂₅₀₀ /Nb	0.014	33	12
			83	75
	Cerámico EC2	0.014	33	0
			83	5

Comparando los valores obtenidos de UT con las concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ electrogenerados (Tablas 4. 5 y 4. 6), se vuelve a comprobar que estas dos medidas están relacionadas entre sí, ya que a mayor concentración de persulfatos formados la toxicidad de la muestra es mayor. También se podría pensar en la posibilidad de que los fosfatos y los cloruros influyesen en estas medidas de toxicidad. Por la Ecuación 4.4, teniendo en cuenta que la concentración inicial de CVP era de 60

ppm, la concentración máxima de PO_4^{3-} y de Cl^- que se pueden obtener a partir de la oxidación completa del CVP es de 15.85 y 5.91 ppm, respectivamente. Sin embargo, en ensayos llevados a cabo mediante el método *Daphnia Magna* (48 h), las EC_{50} del PO_4^{3-} y del Cl^- son de 1089 y 1000 ppm, respectivamente [77,78], que son concentraciones muy superiores a las que puede haber presentes en las muestras. Este hecho refuerza la teoría de que los persulfatos son los responsables de la toxicidad resultante de la muestra, ya que su EC_{50} es menor [73], como ya se ha comentado anteriormente.

Mediante el método de *Lactuca Sativa*, igual que ocurrió con el NOR y con el ATL, las únicas muestras que se pudieron estudiar fueron las obtenidas en el reactor sin dividir para las dos concentraciones menores de Na_2SO_4 , 0.014 y 0.05 M, debido a que las semillas expuestas al tratamiento llevado a cabo en el reactor dividido y a 0.1 M de Na_2SO_4 en el reactor sin dividir no germinaron, por lo que no se pudieron realizar las medidas de sus radículas. La Figura 4. 50 muestra los resultados obtenidos mediante este segundo método de medida de la ecotoxicidad. Para la menor concentración de electrolito soporte, la muestra inicial en contacto con las semillas de *Lactuca Sativa* no presenta toxicidad, ya que su crecimiento medio de radícula está por encima del 50% de la muestra control (agua destilada) y no muestra diferencias estadísticamente significativas con dicho control negativo (del 95%). En cambio, las muestras tratadas de esta disolución, exceptuando el electrodo cerámico a una i aplicada de $17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se consideran tóxicas ya que presentan un crecimiento menor a la mitad del control y su p-value es menor al 0.05. En cuanto a los ensayos llevados a cabo a 0.05 M de Na_2SO_4 , tanto la disolución inicial como las tratadas se consideran tóxicas mediante este método. Pero su toxicidad, puede deberse a la concentración del electrolito soporte, ya que en un estudio llevado a cabo en las mismas condiciones que este trabajo [79], se observó que para concentraciones superiores a 0.034 M de Na_2SO_4 , sin ningún contaminante emergente, la disolución fue considerada tóxica.

El hecho de que el CVP inicial presente menor toxicidad para la *Lactuca Sativa* que para el método *Vibrio Fischeri* se debe a su naturaleza, ya que es un insecticida utilizado para tratar plagas en cultivos. Incluso,

mediante la *Daphnia Magna* (48 h) este compuesto presenta una toxicidad aún más elevada a la obtenida con bacterias luminiscentes, ya que su EC_{50} es de $0.3 \mu\text{g/l}$ [80].

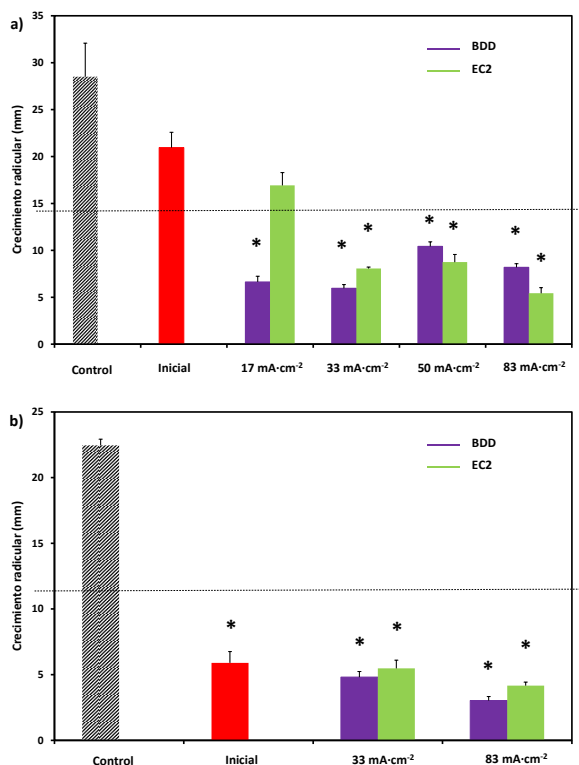


Figura 4. 50. Análisis de ecotoxicidad mediante el método de *Lactuca Sativa* de la disolución inicial de CVP para una concentración de (a) 0.014 M y (b) 0.05 M de Na_2SO_4 y sus correspondientes disoluciones tratadas por oxidación electroquímica en función de la densidad de corriente y el tipo de electrodo en ausencia de membrana. * representa la diferencia estadísticamente significativa al control negativo con un nivel de certeza del 95%.

11 Referencias

- [1] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1857–1862. doi: 10.1016/0013-4686(94)85175-1.
- [2] R. Kötzt, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 14–20. doi:10.1007/BF01103823.
- [3] M.J. Sánchez-Rivera, J.J. Giner-Sanz, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, CuO improved (Sn,Sb)O₂ ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 16 (2019) 1274–1285. doi:10.1111/ijac.13149.
- [4] W. Wu, Z.H. Huang, T.T. Lim, A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO₂-Sb anodes: Influencing parameters and reaction pathways, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 2807–2815. doi:10.1016/j.jece.2016.05.034.
- [5] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, J.L. Vázquez, Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5036–5043. doi:10.1021/jp037480b.
- [6] H.-Y. Ding, Y.-J. Feng, J.-W. Lu, Study on the service life and deactivation mechanism of Ti/SnO₂-Sb electrode by physical and electrochemical methods, *Russ. J. Electrochem.* 46 (2010) 75–79. doi:10.1134/s1023193510010088.
- [7] J. Xue, S. Ma, Q. Bi, Y. Gao, W. Guan, Comparative study on the effects of different structural Ti substrates on the properties of SnO₂ electrodes, *J. Alloys Compd.* 773 (2019) 1040–1047. doi:10.1016/j.jallcom.2018.09.227.
- [8] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, A. De Battisti, Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 970–974. doi:10.1023/A:1018414005000.

- [9] D. Shao, W. Yan, X. Li, H. Yang, H. Xu, A highly stable Ti/TiH_x/Sb-SnO₂ anode: Preparation, characterization and application, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 3898–3907. doi:10.1021/ie403768f.
- [10] Q. Zhuo, S. Deng, B. Yang, J. Huang, G. Yu, Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2973–2979. doi:10.1021/es1024542.
- [11] X. Li, C. Shao, J. Yu, K. Zhu, Preparation and investigation of nickel-antimony co-doped tin oxide anodes for electro-catalytic oxidation of organic pollutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 205–218. doi:10.20964/2019.01.23.
- [12] H. yang Ding, Y. jie Feng, J. feng Liu, Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4920–4923. doi:10.1016/j.matlet.2007.03.073.
- [13] D.A.C. Coledam, J.M. Aquino, B.F. Silva, A.J. Silva, R.C. Rocha-Filho, Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products, *Electrochim. Acta.* 213 (2016) 856–864. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.003.
- [14] S.W. da Silva, E.M.. Ortega, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin, *J. Electroanal. Chem.* 832 (2019) 112–120. doi:10.1016/j.jelechem.2018.10.049.
- [15] C. Zhang, X. Du, Z. Zhang, D. Fu, The peculiar roles of sulfate electrolytes in BDD anode cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) E85–E89.
- [16] C.D.N. Brito, D.M. De Araújo, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp³/sp² ratio, *Electrochem. Commun.* 55 (2015) 34–38. doi:10.1016/j.elecom.2015.03.013.

- [17] U. Neugebauer, A. Szeghalmi, M. Schmitt, W. Kiefer, J. Popp, U. Holzgrabe, Vibrational spectroscopic characterization of fluoroquinolones, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 61 (2005) 1505–1517. doi:10.1016/j.saa.2004.11.014.
- [18] M. Panizza, A. Kapalka, C. Cominellis, Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 2289–2295. doi:10.1016/j.electacta.2007.09.044.
- [19] X. Chen, F. Gao, G. Chen, Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 185–191. doi:10.1007/s10800-004-6068-0.
- [20] W.H. Koppenol, D.M. Stanbury, P.L. Bounds, Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water, *Free Radic. Biol. Med.* 49 (2010) 317–322. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2010.04.011.
- [21] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, Anodic oxidation with doped diamond electrodes: A new advanced oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 103 (2003) 247–261. doi:10.1016/j.jhazmat.2003.07.006.
- [22] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode, *Water Res.* 45 (2011) 2975–2984. doi:10.1016/j.watres.2011.03.017.
- [23] D. An, P. Westerhoff, M. Zheng, M. Wu, Y. Yang, C.-A. Chiu, UV-activated persulfate oxidation and regeneration of NOM-Saturated granular activated carbon, *Water Res.* 73 (2015) 304–310. doi:10.1016/j.watres.2015.01.040.
- [24] A. Özcan, A. Atilir Özcan, Y. Demirci, Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment, *Chem. Eng. J.* 304 (2016) 518–526. doi:10.1016/j.cej.2016.06.105.

- [25] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *J. Electroanal. Chem.* 627 (2009) 41–50. doi:10.1016/j.jelechem.2008.12.017.
- [26] A.J.C. da Silva, E.V. dos Santos, C.C. de Oliveira Morais, C.A. Martínez-Huitle, S.S.L. Castro, Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor, *Chem. Eng. J.* 233 (2013) 47–55. doi:10.1016/j.cej.2013.08.023.
- [27] G.F. Pereira, B.F. Silva, R. V. Oliveira, D.A.C. Coledam, J.M. Aquino, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Comparative electrochemical degradation of the herbicide tebuthiuron using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates, *Electrochim. Acta.* (2017). doi:10.1016/j.electacta.2017.07.054.
- [28] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13362–13407. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00361.
- [29] S. Cotillas, E. Lacasa, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, Electrolytic and electro-irradiated technologies for the removal of chloramphenicol in synthetic urine with diamond anodes, *Water Res.* 128 (2018) 383–392. doi:10.1016/j.watres.2017.10.072.
- [30] V. Čapljar, Z. Mikotić-Mihun, H. Hofman, J. Kuftinec, F. Kajfež, Atenolol, *Anal. Profiles Drug Subst.* 13 (1984) 1–25.
- [31] M. Tamaro, V. Fiandra, M.C. Mascolo, A. Salluzzo, C. Riccio, A. Lancia, Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous suspension of new recyclable catalysts based on titanium dioxide, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 3224–3234. doi:10.1016/j.jece.2017.06.026.

- [32] C. Carlesi Jara, D. Fino, V. Specchia, G. Saracco, P. Spinelli, Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 479–487. doi:10.1016/j.apcatb.2005.11.035.
- [33] I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical degradation of β -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions, *Water Res.* 44 (2010) 3109–3120. doi:10.1016/j.watres.2010.03.005.
- [34] E. Isarain-Chávez, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, E. Brillas, Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H_2O_2 electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe^{2+} regeneration, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 361–369. doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.033.
- [35] E. Isarain-Chávez, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, J.A. Garrido, E. Brillas, Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector, *Water Res.* 45 (2011) 4119–4130. doi:10.1016/j.watres.2011.05.026.
- [36] H. Olvera-Vargas, T. Cocerva, N. Oturan, D. Buisson, M.A. Oturan, Bioelectro-Fenton: A sustainable integrated process for removal of organic pollutants from water: Application to mineralization of metoprolol, *J. Hazard. Mater.* 319 (2016) 13–23. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.010.
- [37] E. Bocos, N. Oturan, M.Á. Sanromán, M.A. Oturan, Elimination of radiocontrast agent Diatrizoic acid from water by electrochemical advanced oxidation: Kinetics study, mechanism and mineralization pathway, *J. Electroanal. Chem.* 772 (2016) 1–8. doi:10.1016/j.jelechem.2016.04.011.
- [38] S. Velazquez-Peña, C. Sáez, P. Cañizares, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, C. Barrera-Díaz, M.A. Rodrigo, Production of oxidants via electrolysis of carbonate solutions with conductive-diamond anodes, *Chem. Eng. J.* 230 (2013) 272–278. doi:10.1016/j.cej.2013.06.078.

- [39] P. Cañizares, C. Sáez, A. Sánchez-Carretero, M.A. Rodrigo, Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 2143–2149. doi:10.1007/s10800-009-9792-7.
- [40] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 7–16. doi:10.1007/s10800-007-9365-6.
- [41] C. Flox, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode, *Chemosphere.* 64 (2006) 892–902. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.01.050.
- [42] S. Li, D. Bejan, M.S. McDowell, N.J. Bunce, Mixed first and zero order kinetics in the electrooxidation of sulfamethoxazole at a boron-doped diamond (BDD) anode, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 151–159. doi:10.1007/s10800-007-9413-2.
- [43] E. Chatzisymeon, A. Dimou, D. Mantzavinos, A. Katsaounis, Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO₂ anode, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 268–274. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.117.
- [44] R.M. Fernández-Domene, G. Roselló-Márquez, R. Sánchez-Tovar, B. Lucas-Granados, J. García-Antón, Photoelectrochemical removal of chlorfenvinphos by using WO₃ nanorods: Influence of annealing temperature and operation pH, *Sep. Purif. Technol.* 212 (2019) 458–464. doi:10.1016/j.seppur.2018.11.049.
- [45] A.J. Méndez-Martínez, M.M. Dávila-Jiménez, O. Ornelas-Dávila, M.P. Elizalde-González, U. Arroyo-Abad, I. Sirés, E. Brillas, Electrochemical reduction and oxidation pathways for Reactive Black 5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells, *Electrochim. Acta.* 59 (2012) 140–149. doi:10.1016/j.electacta.2011.10.047.

- [46] J. Radjenović, M.J. Farré, Y. Mu, W. Gernjak, J. Keller, Reductive electrochemical remediation of emerging and regulated disinfection byproducts, *Water Res.* 46 (2012) 1705–1714. doi:10.1016/j.watres.2011.12.042.
- [47] N. Klammerth, W. Gernjak, S. Malato, A. Agüera, B. Lendl, Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: Determination of reaction pathway, *Water Res.* 43 (2009) 441–449. doi:10.1016/j.watres.2008.10.013.
- [48] E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas, Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide, *Water Res.* 42 (2008) 499–511. doi:10.1016/j.watres.2007.07.046.
- [49] N. Barhoumi, L. Labiadh, M.A. Oturan, N. Oturan, A. Gadri, S. Ammar, E. Brillas, Electrochemical mineralization of the antibiotic levofloxacin by electro-Fenton-pyrite process, *Chemosphere.* 141 (2015) 250–257. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.003.
- [50] R.S. Boethling, P.H. Howard, W. Meylan, W. Stiteler, J. Beauman, N. Tirado, Group Contribution Method for Predicting Probability and Rate of Aerobic Biodegradation, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 459–465. doi:10.1021/es00052a018.
- [51] M.C. Martí-Calatayud, R. Heßler, S. Schneider, C. Bohner, S. Yüce, M. Wessling, R.F. de Sena, G.B. Athayde Júnior, Transients of micropollutant removal from high-strength wastewaters in PAC-assisted MBR and MBR coupled with high-retention membranes, *Sep. Purif. Technol.* 246 (2020) 116863. doi:10.1016/j.seppur.2020.116863.
- [52] C. Zhong, K. Wei, W. Han, L. Wang, X. Sun, J. Li, Electrochemical degradation of tricyclazole in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ anode, *J. Electroanal. Chem.* 705 (2013) 68–74. doi:10.1016/j.jelechem.2013.07.027.

- [53] P. Ma, H. Ma, S. Sabatino, A. Galia, O. Scialdone, Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1: Effluents with low conductivity, *Chem. Eng. J.* 336 (2018) 133–140. doi:10.1016/j.cej.2017.11.046.
- [54] C. Liang, C.-F. Huang, N. Mohanty, R.M. Kurakalva, A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, *Chemosphere*. 73 (2008) 1540–1543. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.043.
- [55] R.E. Huie, C.L. Clifton, P. Neta, Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem.* 38 (1991) 477–481. doi:10.1016/1359-0197(91)90065-A.
- [56] S. Mihaiu, O. Scarlat, G. Aldica, M. Zaharescu, SnO₂ electroceramics with various additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1801–1804. doi:10.1016/S0955-2219(01)00119-4.
- [57] D.L. Trimm, A. Stanislaus, The control of pore size in alumina catalyst supports: A review, *Appl. Catal.* 21 (1986) 215–238. doi:10.1016/S0166-9834(00)81356-1.
- [58] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 97–113. doi:10.1016/S0926-3373(02)00087-5.
- [59] C. Walling, S. Kato, The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent. the Effect of Copper Ion, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4275–4281. doi:10.1021/ja00746a031.
- [60] M. Fujihira, Y. Satoh, O. Tetsuo, Heterogeneous photocatalytic reactions on semiconductor materials. III. Effect of pH and Cu²⁺ ions on the photo-fenton type reaction, *Chem. Soc. Japan.* 55 (1982) 666–671.
- [61] B. Gözmen, M.A. Oturan, N. Oturan, O. Erbatur, Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3716–3723. doi:10.1021/es034011e.

- [62] F.P. Del Greco, F. Kaufman, Lifetime and reactions of OH radicals in discharge-flow systems, *Discuss. Faraday Soc.* 33 (1962) 128–138. doi:10.1039/DF9623300128.
- [63] R. Roots, S. Okada, Estimation of Life Times and Diffusion Distances of Radicals Involved in X-Ray-Induced DNA Strand Breaks or Killing of Mammalian Cells, *Radiat. Res.* 64 (1975) 306–320.
- [64] T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 10–16. doi:10.1016/j.cej.2012.11.007.
- [65] S.W. da Silva, J.M. do Prado, A.N.A. Heberle, D.E. Schneider, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode, *J. Electroanal. Chem.* 844 (2019) 27–33. doi:10.1016/j.jelechem.2019.05.011.
- [66] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.-J. Aaron, Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton,” *Chemosphere.* 73 (2008) 1550–1556. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.082.
- [67] A.N.A. Heberle, S.W. da Silva, C.R. Klauck, J.Z. Ferreira, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2,4,6 Tribromophenol flame retardant degradation, *J. Catal.* 351 (2017) 136–145. doi:10.1016/j.jcat.2017.04.011.
- [68] R. Boluda, J.F. Quintanilla, J.A. Bonilla, E. Sáez, M. Gamón, Application of the Microtox® test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain), *Chemosphere.* 46 (2002) 355–369. doi:10.1016/S0045-6535(01)00092-3.
- [69] J.I. Seco, C. Fernández-Pereira, J. Vale, A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 56 (2003) 339–350. doi:10.1016/S0147-6513(03)00102-7.

- [70] P. Eur, M. Kгаа, Ficha de Datos de Seguridad NaF, Toxicology. 2006 (2007) 1–5. doi:10.1021/jp000151o.
- [71] P. Eur, M. Kгаа, Ficha de Datos de Seguridad (NH₄)₂SO₄, Toxicology. 2006 (2007) 1–5. doi:10.1021/jp000151o.
- [72] P. Eur, M. Kгаа, Ficha de Datos de Seguridad NaNO₃, Toxicology. 2006 (2007) 1–5.
- [73] P. Eur, M. Kгаа, Ficha de Datos de Seguridad Na₂S₂O₈, Toxicology. 2006 (2007) 1–5. doi:10.1021/jp000151o.
- [74] P. Eur, M. Kгаа, Ficha de Datos de Seguridad Na₂SO₄, Toxicology. 2006 (2007) 1–5. doi:10.1021/jp000151o.
- [75] Y. Pan, S.W. Yan, R.Z. Li, Y.W. Hu, X.X. Chang, Lethal/sublethal responses of *Daphnia magna* to acute norfloxacin contamination and changes in phytoplankton-zooplankton interactions induced by this antibiotic, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–10. doi:10.1038/srep40385.
- [76] G. Lu, Z. Li, L. JC, Effects of selected pharmaceuticals on growth, reproduction and feeding of *Daphnia magna*, *FRESENIUS Environ. Bull.* 22 (2013) 2589.
- [77] P. Eur, M. Kгаа, Ficha de Datos de Seguridad Na₂HPO₄*2H₂O, Toxicology. 2006 (2007) 1–5.
- [78] P. Eur, M. Kгаа, Ficha de Datos de Seguridad NaCl, Toxicology. 2006 (2007) 1–5.
- [79] M.T. Montañés, M. García-Gabaldón, L. Roca-Pérez, J.J. Giner-Sanz, J. Mora-Gómez, V. Pérez-Herranz, Analysis of norfloxacin ecotoxicity and the relation with its degradation by means of electrochemical oxidation using different anodes, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 188 (2020) 109923. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109923.
- [80] P.W. Robinson, The toxicity of pesticides and organics to *Mysid* shrimps can be predicted from *Daphnia* spp. toxicity data, *Water Res.* 33 (1999) 1545–1549. doi:10.1016/S0043-1354(98)00355-8.

Capítulo V

Conclusiones

En la última década, los procesos electroquímicos de oxidación avanzada están surgiendo como una técnica prometedora para la eliminación de compuestos refractarios y contaminantes emergentes. En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la viabilidad de nuevos electrodos cerámicos microporosos utilizando SnO_2 como materia prima y Sb_2O_3 como dopante en frascos de alúmina.

En primer lugar, se estudia el efecto de las diferentes temperaturas de sinterización utilizadas en el proceso de fabricación de estos nuevos electrodos cerámicos (EC1) y las conclusiones de este primer estudio son:

- Un aumento en la temperatura de sinterización (entre 1050 y 1250 °C) provoca una mayor volatilización del óxido de antimonio. Esta volatilización produce un aumento en la pérdida de peso de la muestra y favorece la deposición de Sb_2O_3 en la superficie libre de partículas de SnO_2 . Debido a este aumento en la deposición de Sb_2O_3 con la temperatura de sinterización, la resistividad en las muestras disminuye.

- A medida que aumenta la temperatura de sinterización, también se observa una mayor contracción volumétrica de los electrodos.

- La densidad relativa se mantiene constante para este rango de temperaturas de sinterización. Esto se debe al hecho de que la contracción del volumen se compensa con la pérdida de peso.

- El tamaño de grano y poro también aumenta con la temperatura de sinterización.

- La caracterización electroquímica de los electrodos revela que el valor del potencial de descarga del oxígeno disminuye con la disminución de la resistividad. Por lo tanto, el electrodo sinterizado a 1050 °C presenta el mayor potencial de descarga

de oxígeno. Los valores de potencial de descarga obtenidos para estos electrodos cerámicos se encuentran comprendidos entre el obtenido a las mismas condiciones de trabajo con el electrodo activo de Pt y el electrodo inactivo de BDD.

A continuación, se llevaron a cabo ensayos de oxidación electroquímica del NOR con estos electrodos EC1 para así seleccionar la temperatura de sinterización idónea. Posteriormente, se compararon estos resultados con los obtenidos mediante un ánodo de BDD y se observó que:

- En modo galvanostático, la concentración de NOR disminuye de forma exponencial con el tiempo para los electrodos sinterizados a diferentes temperaturas, ya que el proceso está limitado por la reacción química de oxidación del NOR mediante los radicales $\cdot\text{OH}$. Además, los resultados mostraron que con el electrodo cerámico sinterizado a 1250 °C se alcanza un menor grado de degradación y mineralización del CE, mientras que los EC1 sinterizados a menores temperaturas presentan un comportamiento similar entre ellos. Por tanto, se selecciona el electrodo cerámico sinterizado a 1200 °C (EC2) para los ensayos llevados a cabo posteriormente, ya que presenta una baja resistividad, una buena resistencia mecánica y un buen comportamiento electroquímico para ser utilizado como ánodo en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada. En referencia a la densidad de corriente aplicada, cuanto mayor es este parámetro, los grados de degradación y de mineralización del CE alcanzados son mayor, tanto para el electrodo cerámico como para el BDD debido a una mayor generación de especies oxidantes, en especial radicales $\cdot\text{OH}$.
- Durante la electro-oxidación del NOR en modo potencioestático, se observó que a mayor potencial aplicados mayores son las velocidades de degradación y mineralización del antibiótico tanto para el ánodo EC1 sinterizado a 1200 °C como el de BDD, debido a que, al aplicar un mayor potencial

la intensidad resultante aumenta. Para un potencial aplicado de 3 V, se concluyó que, aunque ambos electrodos presentan valores similares en términos de degradación del NOR, la eliminación de TOC es mayor en el caso del BDD.

De los ensayos de degradación electroquímica de los distintos CEs estudiados con el electrodo EC2 y el de BDD, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El uso de un sustrato cerámico aumenta considerablemente la vida útil de los electrodos de dióxido de estaño dopados con antimonio al ser sometidos a polarización anódica en los procesos electroquímicos de oxidación avanzada.
- Al aumentar la densidad de corriente aplicada, la degradación de los contaminantes estudiados y de la materia orgánica total presente en disolución disminuyen más rápidamente. Esto es debido a una mayor formación de especies oxidantes, como los radicales $\cdot\text{OH}$ y los iones persulfato. Sin embargo, el proceso presenta menor eficiencia de corriente de mineralización (MCE), y la energía consumida por kg de TOC eliminado (E_c) aumenta, por el aumento de las reacciones parásitas.
- Generalmente, el uso de la membrana para separar los compartimientos anódico y catódico es muy favorable, ya que mejora la cinética de la reacción anódica por las condiciones ácidas alcanzadas y evita la reducción de las especies oxidantes electrogeneradas en el ánodo y de los intermedios orgánicos formados. Esto conduce a una mejora de la degradación de los contaminantes emergentes estudiados, del alcance de mineralización y consecuentemente de la MCE que compensa el aumento de la caída óhmica introducida por la membrana.
- Comparando el tipo de electrodo, el electrodo cerámico de SnO_2 dopado con Sb tiene un menor poder de oxidación por lo

que presenta valores más bajos de eliminación de TOC, mientras que el BDD actúa como un ánodo típico con alto poder de oxidación que mineraliza el contenido orgánico en CO_2 . A pesar de esto, los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que la oxidación electroquímica es un método atractivo utilizando ambos tipos de ánodos, ya que para elevadas densidades de corriente se consigue degradar el 100% de los distintos contaminantes.

- La concentración del Na_2SO_4 como electrolito soporte también afecta en el proceso de degradación electroquímica, ya que para el electrodo BDD, se logra un mayor grado de mineralización con la mayor concentración del electrolito de soporte y, por el contrario, para el electrodo cerámico se logra para la menor concentración de Na_2SO_4 estudiada. Esto se debe a la capacidad de cada electrodo para oxidar los iones sulfato a persulfato.

- El electrodo cerámico con CuO presenta un poder de oxidación que difiere en función del número de veces que se ha utilizado como ánodo, ya que el cobre presente en el ánodo se disuelve en la disolución actuando como catalizador para la oxidación de los compuestos orgánicos. Sin embargo, después del primer uso, aunque la composición del ánodo de CuO se vuelve similar a la del EC2, su superficie activa es inferior. Por tanto, el proceso de electro-oxidación empeora, y este hecho hace que este electrodo no pueda ser utilizado como ánodo en estos procesos.

- En lo que respecta a la determinación de los agentes oxidantes generados durante la electrólisis se comprueba que los sulfatos del electrolito soporte son oxidados a iones persulfato, en cambio, no hay formación de H_2O_2 . La formación de los iones persulfato se ve favorecida: por el electrodo de BDD, debido a su amplia ventana electroquímica, con la concentración de Na_2SO_4 y a elevadas densidades de corriente de trabajo, ya que la velocidad de generación de

estas especies es mayor; y en presencia de la membrana de intercambio catiónico, puesto que evita la reducción de estas especies en el cátodo.

- En cuanto a los ensayos de ecotoxicidad realizados por el método *Vibrio Fischeri*, se puede concluir que las disoluciones iniciales de NOR y de ATL presentan valores de toxicidad nulos. En cambio, las disoluciones tratadas en general son más tóxicas que la inicial, y esta diferencia es mayor para el electrodo BDD y en presencia de membrana. Este hecho se asocia a la formación de iones persulfato. Por el contrario, las disoluciones iniciales de CVP sí que presentan valores de toxicidad positivo. Las disoluciones tratadas con el electrodo cerámico en el reactor sin membrana resultan ser menos tóxicas para esta bacteria marina que la inicial. En cambio, para el electrodo de BDD y en presencia de membrana la toxicidad de las muestras aumenta.

- Durante el análisis de ecotoxicidad realizado con *Lactuca Sativa*, las disoluciones iniciales para todos los contaminantes emergentes en presencia de Na_2SO_4 a 0.014 M no presentan toxicidad. Por el contrario, al aumentar la concentración del electrolito soporte la disolución se vuelve más tóxica. En todos los casos, las disoluciones tratadas mediante procesos electroquímicos son más tóxicas que la inicial, y esta diferencia es más notable para el electrodo de BDD. Este hecho se asocia también a la formación de los iones persulfato, ya que estas especies presentan una EC_{50} menor que los otros subproductos formados. Este método solo se ha podido realizar con el reactor sin membrana y a las menores concentraciones de electrolito soporte, ya que es más sensible que el *Vibrio Fischeri*.