



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MASTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DEL EFECTO DEL MATERIAL DE ELECTRODO EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DEL NORFLOXACINO

AUTOR: SERGIO JIMÉNEZ LOZOYA

TUTORA: MONTSERRAT GARCÍA GABALDÓN

COTUTORES: MARÍA TERESA MONTAÑÉS SANJUAN
JORDI CARRILLO ABAD

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, por su paciencia y dedicación.

A mi familia, por el apoyo incondicional en todo momento.

RESUMEN

El agua es un recurso natural esencial que se ve altamente afectado por la contaminación proveniente tanto de la actividad industrial como humana. Son diversos los contaminantes que se pueden detectar en el medio acuático, pero son especialmente relevantes los contaminantes emergentes, puesto que la mayoría de ellos no están todavía regulados y su presencia a nivel de trazas dificulta su detección. Dentro de estos contaminantes se encuentran los de origen farmacéutico.

Entre los diferentes métodos de eliminación de estos contaminantes destaca la oxidación fotoelectroquímica. Esta combina las principales ventajas de la oxidación anódica y la fotocatalisis heterogénea y pertenece a los conocidos procesos de oxidación avanzada, que se basan en la generación de especies oxidantes, destacando el radical hidroxilo (OH^{\bullet}), para lograr la mineralización del contaminante.

En el presente trabajo se estudia el efecto del material de electrodo en la oxidación fotoelectroquímica del norfloxacin, un antibiótico perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas, a través del empleo de tres ánodos diferentes. Estos ánodos parten de un mismo electrodo base consistente en uno cerámico basado en óxido de estaño y dopado con antimonio al que se le han realizado diferentes recubrimientos con materiales fotoactivos. Estos recubrimientos consisten en una ferrita de cadmio (CdFe_2O_4) para los ánodos A-1 y A-2, siendo este último de doble capa, y un tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) para el ánodo A-3. Además, se ha comparado el comportamiento de dichos ánodos con los obtenidos para un ánodo de diamante dopado con boro (BDD) y otro cerámico basado en óxido de estaño y dopado con antimonio ya estudiados por el grupo de investigación y cuyos resultados ya han sido publicados.

En este estudio se han llevado a cabo ensayos de 240 minutos en ausencia o presencia de radiación lumínica en el espectro visible, para analizar el efecto de la irradiación, a distintas intensidades de trabajo (200, 400, 600 y 800 mA). Por otra parte, los parámetros seleccionados para el estudio han sido el porcentaje de degradación, el porcentaje de mineralización y el rendimiento eléctrico de mineralización.

Tras la finalización de los ensayos se concluye que irradiar el material fotoactivo con luz visible tiene un efecto positivo en el comportamiento de los ánodos en los parámetros analizados, que la intensidad aplicada a la que se logra una mayor oxidación del norfloxacin es la de 800 mA, y que los ánodos A-1 y A-3, especialmente este último, pueden suponer una alternativa al ánodo BDD.

Palabras clave: Norfloxacin (NOR), fármacos, contaminantes emergentes (CEs), procesos de oxidación avanzada, oxidación fotoelectroquímica, fotocatalisis heterogénea, ánodos cerámicos, óxidos metálicos, ferritas, tungstato.

RESUM

L'aigua és un recurs natural essencial que es veu altament afectat per la contaminació provinent tant de l'activitat industrial com humana. Són diversos els contaminants que es poden detectar en el mitjà aquàtic, però són especialment rellevants els contaminants emergents, ja que la majoria d'ells no estan encara regulats i la seua presència a nivell de traces dificulta la seua detecció. Dins d'aquests contaminants es troben els d'origen farmacèutic.

Entre els diferents mètodes d'eliminació d'aquests contaminants destaca l'oxidació fotoelectroquímica. Aquesta combina els principals avantatges de l'oxidació anòdica i la fotocàlisi heterogènia i pertany als coneguts processos d'oxidació avançada, que es basen en la generació d'espècies oxidants, destacant el radical hidroxil (OH^{\bullet}), per a aconseguir la mineralització del contaminant.

En el present treball s'estudia l'efecte del material d'elèctrode en l'oxidació fotoelectroquímica del norfloxacin, un antibiòtic que pertany al grup de les fluoroquinolones, a través de l'ús de tres ànodes diferents. Aquests ànodes parteixen d'un mateix elèctrode base consistent en un ceràmic basat en òxid d'estany i dopat amb antimoni al qual se li han realitzat diferents recobriments amb materials fotoactius. Aquests recobriments consisteixen en una ferrita de cadmi (CdFe_2O_4) per als ànodes A-1 i A-2, sent aquest últim de doble capa, i un tungstat de bismut (Bi_2WO_6) per a l'ànode A-3. A més, s'ha comparat el comportament d'aquests ànodes amb els obtinguts per a un ànode de diamant dopat amb bor (BDD) i un altre ceràmic basat en òxid d'estany i dopat amb antimoni ja estudiats pel grup d'investigació i els resultats dels quals ja han sigut publicats.

En aquest estudi s'han dut a terme assajos de 240 minuts en absència o presència de radiació lumínica en l'espectre visible, per a analitzar l'efecte de la irradiació, a diferents intensitats de treball (200, 400, 600 i 800 mA). D'altra banda, els paràmetres seleccionats per a l'estudi han sigut el percentatge de degradació, el percentatge de mineralització i el rendiment elèctric de mineralització.

Després de la finalització dels assajos es conclou que irradiar el material fotoactiu amb llum visible té un efecte positiu en el comportament dels ànodes en els paràmetres analitzats, que la intensitat aplicada a la qual s'aconsegueix una major oxidació del norfloxacin és la de 800 mA, i que els ànodes A-1 i A-3, especialment aquest últim, poden suposar una alternativa a l'ànode BDD.

Paraules clau: Norfloxacin (NOR), fàrmacs, contaminants emergents (CEs), processos d'oxidació avançada, oxidació fotoelectroquímica, fotocàlisi heterogènia, ànodes ceràmics, òxids metàl·lics, ferrites, tungstat.

ABSTRACT

Water is an essential natural resource that is highly affected by pollution from both industrial and human activity. There are several contaminants that can be detected in the aquatic environment, but emerging pollutants are especially relevant since most of them are not yet regulated and their presence at the trace level makes it difficult to detect them. Among these contaminants are those of pharmaceutical origin.

Among the different methods of removing these contaminants, photoelectrochemical oxidation stands out. It combines the main advantages of anodic oxidation and heterogeneous photocatalysis and belongs to the well-known advanced oxidation processes, which are based on the generation of oxidizing species, highlighting the hydroxyl radical (OH^*), to achieve the mineralization of the pollutant.

The present work focuses on the study of the effect of the electrode material on the photoelectrochemical oxidation of norfloxacin, an antibiotic belonging to the group of fluoroquinolones, using three different anodes. These anodes start from the same base electrode consisting of a ceramic one based on tin oxide and doped with antimony to which different coatings have been made with photoactive materials. These coatings consist of a cadmium ferrite (CdFe_2O_4) for the anodes A-1 and A-2, the latter being double-layered, and a bismuth tungstate (Bi_2WO_6) for the anode A-3. Besides, the behaviour of said anodes has been compared with those obtained for a boron-doped diamond (BDD) and another ceramic based on tin oxide and doped with antimony already studied by the research group and whose results have already been published.

In this study, 240-minute tests have been carried out in the absence or presence of light radiation in the visible spectrum, to analyse the effect of irradiation, at different work intensities (200, 400, 600 and 800 mA). On the other hand, the parameters selected for the study have been the percentage of degradation, the percentage of mineralization and the electrical performance of mineralization.

After the ends of the tests, it is concluded that irradiating the photoactive material with visible light has a positive effect on the behaviour of the anodes in the parameters analysed, that the applied intensity at which a greater oxidation of norfloxacin is achieved is 800 mA, and that the anodes A-1 and A-3, especially the latter, can be an alternative to the BDD anode.

Key words: Norfloxacin (NOR), drugs, emerging contaminants (ECs), advanced oxidation processes, photoelectrochemical oxidation, heterogeneous photocatalysis, ceramic anodes, metal oxides, ferrites, tungstate.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Documento 1: Memoria
- Documento 2: Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. OBJETIVO	1
2. JUSTIFICACIÓN	2
3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA	3
3.1 El agua como recurso esencial	3
3.2 Contaminantes Emergentes (CEs)	3
3.3 Fuentes de introducción de contaminantes de origen farmacéutico en el agua.....	5
3.4 Norfloxacin	6
3.5 Métodos de eliminación de contaminantes emergentes	7
3.5.1 Métodos físico-químicos.....	8
3.5.2 Métodos biológicos	9
3.5.3 Procesos de oxidación avanzada.....	10
3.6 Proceso de oxidación fotoelectroquímica.....	13
3.6.1 Oxidación anódica	13
3.6.2 Fotocatálisis heterogénea	18
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
4.1 Materiales anódicos empleados.....	22
4.2 Preparación de las disoluciones	25
4.3 Descripción del reactor y acondicionamiento.....	27
4.4 Procedimiento experimental.....	29
4.5 Técnicas analíticas	29
4.5.1 Determinación de la concentración de norfloxacin mediante espectroscopía UV/Vis	29
4.5.2 Determinación del carbono orgánico total (COT)	32
4.6 Determinación de los parámetros de interés.....	32
4.6.1 Porcentaje de degradación.....	33

4.6.2 Porcentaje de mineralización	33
4.6.3 Rendimiento eléctrico de mineralización	33
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
5.1 Estudio de la fotoactividad de los ánodos.....	35
5.2 Resultados para el ánodo A-1.....	37
5.2.1 Efecto de la intensidad en ausencia de luz.....	37
5.2.2 Efecto de la intensidad en presencia de luz.....	43
5.2.3 Estudio del efecto de la luz.....	47
5.3 Resultados para el ánodo A-3.....	51
5.3.1 Efecto de la intensidad en ausencia de luz.....	51
5.3.2 Efecto de la intensidad en presencia de luz.....	55
5.3.3 Estudio del efecto de la luz.....	58
5.4 Comparación entre ánodos.....	62
5.4.1 Efecto de la cantidad de material fotoactivo en el recubrimiento.....	62
5.4.2 Efecto del material del ánodo	64
6. CONCLUSIONES.....	68
7. BIBLIOGRAFÍA	69

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PRESUPUESTOS PARCIALES	2
2.1 Costes de personal	2
2.2 Equipos	2
2.3 Materiales y reactivos	4
2.4 Gestión de residuos.....	6
3. PRESUPUESTO TOTAL	7

DOCUMENTO 1

MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. OBJETIVO	1
2. JUSTIFICACIÓN	2
3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA	3
3.1 El agua como recurso esencial	3
3.2 Contaminantes Emergentes (CEs)	3
3.3 Fuentes de introducción de contaminantes de origen farmacéutico en el agua.....	5
3.4 Norfloxacin	6
3.5 Métodos de eliminación de contaminantes emergentes	7
3.5.1 Métodos físico-químicos.....	8
3.5.2 Métodos biológicos	9
3.5.3 Procesos de oxidación avanzada.....	10
3.6 Proceso de oxidación fotoelectroquímica.....	13
3.6.1 Oxidación anódica	13
3.6.2 Fotocatálisis heterogénea	18
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
4.1 Materiales anódicos empleados.....	22
4.2 Preparación de las disoluciones	25
4.3 Descripción del reactor y acondicionamiento.....	27
4.4 Procedimiento experimental.....	29
4.5 Técnicas analíticas	29
4.5.1 Determinación de la concentración de norfloxacin mediante espectroscopía UV/Vis	29
4.5.2 Determinación del carbono orgánico total (COT)	32
4.6 Determinación de los parámetros de interés.....	32
4.6.1 Porcentaje de degradación.....	33
4.6.2 Porcentaje de mineralización	33
4.6.3 Rendimiento eléctrico de mineralización	33
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
5.1 Estudio de la fotoactividad de los ánodos.....	35
5.2 Resultados para el ánodo A-1.....	37

5.2.1 Efecto de la intensidad en ausencia de luz.....	37
5.2.2 Efecto de la intensidad en presencia de luz.....	43
5.2.3 Estudio del efecto de la luz.....	47
5.3 Resultados para el ánodo A-3.....	51
5.3.1 Efecto de la intensidad en ausencia de luz.....	51
5.3.2 Efecto de la intensidad en presencia de luz.....	55
5.3.3 Estudio del efecto de la luz.....	58
5.4 Comparación entre ánodos.....	62
5.4.1 Efecto de la cantidad de material fotoactivo en el recubrimiento.....	62
5.4.2 Efecto del material del ánodo.....	64
6. CONCLUSIONES.....	68
7. BIBLIOGRAFÍA.....	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del norfloxacin [24–27]	7
Tabla 2. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes [41]	10
Tabla 3. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada existentes [40]	11
Tabla 4. Comparación de distintos parámetros entre diferentes materiales anódicos [56]	16
Tabla 5. Ensayos realizados.....	21
Tabla 6. Constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR en ausencia de luz para el ánodo A-1	39
Tabla 7. Constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR en presencia de luz para el ánodo A-1	44
Tabla 8. Comparación de las constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR para el ánodo A-1	48
Tabla 9. Constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR en ausencia de luz para el ánodo A-3	53
Tabla 10. Constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR en presencia de luz para el ánodo A-3	56
Tabla 11. Comparación de las constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR para el ánodo A-3	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución del número de documentos publicados sobre contaminantes emergentes entre los años 2010 y 2020 [10]	4
Figura 2. Fuentes y vías de introducción de fármacos en el medio acuático [12]	5
Figura 3. Estructura química del norfloxacin	6
Figura 4. Clasificación de los procesos biológicos y métodos más comunes en la eliminación de antibióticos [36]	9
Figura 5. Esquema de una celda electrolítica y sus componentes [51]	14
Figura 6. A la izquierda: vía de oxidación anódica directa; a la derecha: vía indirecta [53]	15
Figura 7. Esquema de los mecanismos de reacción que tienen lugar en la oxidación anódica con ánodos activos y con ánodos no activos [57].....	17
Figura 8. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea [59].....	18
Figura 9. Espectro solar en la Tierra [62]	19
Figura 10. Imagen obtenida por técnica de microscopía óptica de la superficie del ánodo A-1 [67] ..	23
Figura 11. Espectro XRD del polvo catalítico (inferior) y del electrodo A-1 (superior) [67]	23
Figura 12. Imágenes de microscopía óptica del electrodo A-3 a dos aumentos. A la izquierda: x10; A la derecha: x50.....	24
Figura 13. Espectro EDX de la superficie del ánodo A-3	25
Figura 14. Balanza de precisión empleada.....	26
Figura 15. Esquema del montaje experimental y conexiones	27
Figura 16. a) Fuente de alimentación y equipos de medida de intensidad y potencial de electrodo. b) Montaje experimental reactor sin luz. c) Montaje experimental reactor con luz	28
Figura 17. Espectrofotómetro ThermoSpectronic UNICAM UV/Vis UV4.....	30
Figura 18. Espectro de absorción del patrón de 15 ppm de norfloxacin	30
Figura 19. Curva de calibrado de norfloxacin a la longitud de onda de 277 nm	31
Figura 20. Analizador de carbono orgánico total Shimadzu serie TOC-L.....	32
Figura 21. Evolución de la degradación en ausencia de corriente aplicada para el estudio de la fotoactividad	36
Figura 22. Evolución de la mineralización en ausencia de corriente aplicada para el estudio de la fotoactividad	36
Figura 23. Evolución de la degradación del NOR con el tiempo en ausencia de luz para el ánodo A-1	37

Figura 24. Ajuste para calcular la constante cinética aparente en ausencia de luz a 800 mA para el ánodo A-1	39
Figura 25. Comparación del ajuste teórico con los resultados experimentales en ausencia de luz a la intensidad de 800 mA para el ánodo A-1	40
Figura 26. Evolución de la mineralización del NOR con el tiempo en ausencia de luz para el ánodo A-1	41
Figura 27. Evolución del rendimiento eléctrico de mineralización del NOR en ausencia de luz para el ánodo A-1	42
Figura 28. Evolución de la degradación del NOR con el tiempo en presencia de luz para el ánodo A-1	44
Figura 29. Evolución de la mineralización del NOR con el tiempo en presencia de luz para el ánodo A-1	45
Figura 30. Evolución del rendimiento eléctrico de mineralización del NOR en presencia de luz para el ánodo A-1	46
Figura 31(a). Efecto de la aplicación de luz en la degradación del NOR para el ánodo A-1 y para todas las intensidades	47
Figura 31(b). Efecto de la aplicación de luz en la degradación del NOR para el ánodo A-1	48
Figura 32. Efecto de la aplicación de luz en la mineralización del NOR para el ánodo A-1	49
Figura 33. Efecto de la aplicación de luz en el rendimiento eléctrico de mineralización del NOR para el ánodo A-1	50
Figura 34. Evolución de la degradación del NOR con el tiempo en ausencia de luz para el ánodo A-3	51
Figura 35. Evolución de la mineralización del NOR con el tiempo en ausencia de luz para el ánodo A-3	52
Figura 36. Ajuste para calcular la constante cinética aparente en ausencia de luz a 400 mA para el ánodo A-3	53
Figura 37. Comparación del ajuste teórico con los resultados experimentales en ausencia de luz a la intensidad de 400 mA para el ánodo A-3	54
Figura 38. Evolución del rendimiento eléctrico de mineralización del NOR en ausencia de luz para el ánodo A-3	55
Figura 39. Evolución de la degradación del NOR con el tiempo en presencia de luz para el ánodo A-3	56
Figura 40. Evolución de la mineralización del NOR con el tiempo en presencia de luz para el ánodo A-3	57
Figura 41. Evolución del rendimiento eléctrico de mineralización del NOR en presencia de luz para el ánodo A-3	58

Figura 42. Efecto de la aplicación de luz en la degradación del NOR para el ánodo A-3.....	59
Figura 43. Efecto de la aplicación de luz en la mineralización del NOR para el ánodo A-3	60
Figura 44. Efecto de la aplicación de luz en el rendimiento eléctrico de mineralización del NOR para el ánodo A-3	61
Figura 45. Efecto de la cantidad de material fotoactivo en la degradación del NOR a la intensidad de 600 mA y en presencia de luz.....	62
Figura 46. Efecto de la cantidad de material fotoactivo en la mineralización del NOR a la intensidad de 600 mA y en presencia de luz.....	63
Figura 47. Efecto del material del ánodo en la degradación del NOR a la intensidad de 400 mA	64
Figura 48. Efecto del material del ánodo en la degradación del NOR a la intensidad de 600 mA.	65
Figura 49. Efecto del material del ánodo en la mineralización del NOR a la intensidad de 400 mA....	66
Figura 50. Efecto del material del ánodo en la mineralización del NOR a la intensidad de 600 mA....	66

1. OBJETIVO

El presente Trabajo de Fin de Máster (TFM) tiene como objetivo principal el estudio del efecto del material de electrodo en la oxidación fotoelectroquímica del norfloxacin (NOR), empleando tres ánodos que parten de un mismo material base, pero al que se le han aplicado diferentes materiales fotoactivos en el recubrimiento por inmersión. Este compuesto se trata de un antibiótico que, a su vez, pertenece a los denominados contaminantes emergentes, un grupo de contaminantes orgánicos que tienen un destacable impacto medioambiental y cuyos efectos nocivos no se conocen en su totalidad.

Los ánodos empleados en el presente trabajo consisten en electrodos cerámicos basados en óxido de estaño y dopados con antimonio a los que se les ha aplicado un recubrimiento por inmersión de dos materiales fotoactivos diferentes. Como resultado se tiene un ánodo A-1 cuyo recubrimiento consiste en ferrita de cadmio (CdFe_2O_4), un ánodo A-2 cuyo material fotoactivo es idéntico al ánodo A-1 pero que ha pasado por un doble ciclo de inmersión, por lo que presenta una mayor cantidad del material fotoactivo, y un ánodo A-3 cuyo recubrimiento se trata del tungstato de bismuto (Bi_2WO_6).

Para lograr el objetivo del TFM se ha estudiado la fotoactividad de los ánodos y también el efecto de la intensidad aplicada, de la presencia de luz y de la cantidad de material fotoactivo en el recubrimiento sobre la oxidación fotoelectroquímica del NOR. Además, también se han comparado los resultados obtenidos mediante los ánodos A-1 y A-3 con uno cerámico de la misma composición que el electrodo base previo al recubrimiento y uno de diamante dopado con boro (BDD) con la finalidad de buscar alternativas al ánodo BDD ya que, si bien permite alcanzar muy buenos resultados, su elevado coste y difícil fabricación limitan su aplicación a escala industrial.

2. JUSTIFICACIÓN

El incremento de la actividad industrial y humana y los vertidos inadecuados procedentes de estas actividades han supuesto la contaminación del medio ambiente, siendo el acuático uno de los medios más afectados. En este se encuentra una amplia variedad de contaminantes de distinto origen, pero últimamente están adquiriendo especial relevancia los denominados contaminantes emergentes. Estos se tratan de contaminantes orgánicos que se encuentran al nivel de trazas, lo que hace que en algunos casos sean indetectables, y la mayoría no están todavía regulados. A esto hay que añadirle el desconocimiento de la totalidad de los efectos nocivos que pueden causar.

Dentro de los contaminantes emergentes se encuentran los fármacos, cuya presencia se debe, principalmente, a la excreción humana y/o animal, la acuicultura y las plantas de producción farmacéutica. Además, debido a su resistencia a procesos de degradación biológica o a la metabolización de estos, no son totalmente eliminados en plantas de tratamiento convencionales.

Así pues, resulta innegable la necesidad de invertir esfuerzos en el control y eliminación de los contaminantes presentes en el medio acuático, además de elaborar una legislación más restrictiva y que incluya un mayor número de contaminantes.

En este sentido, en el presente trabajo se ha escogido un antibiótico perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas, el norfloxacin, para estudiar la eliminación completa de este contaminante mediante el método de oxidación fotoelectroquímica. La selección de este contaminante no es aleatoria, ya que estos fármacos son ampliamente empleados para el tratamiento de un gran número de infecciones. Por otra parte, la oxidación fotoelectroquímica pertenece a los procesos de oxidación avanzada y consiste en una combinación de la oxidación anódica y la fotocatalisis heterogénea. De esta forma, la técnica de oxidación fotoelectroquímica adquiere ventajas de los procesos electroquímicos, como son la versatilidad, el bajo coste, la operación a condiciones ambientales y la seguridad, entre otros, y ventajas de la fotocatalisis heterogénea, como es el aprovechamiento de la luz solar para llevar a cabo la oxidación de los contaminantes.

3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

3.1 El agua como recurso esencial

El agua es un recurso natural esencial para todo ser vivo, incluido el ser humano. Para estos últimos no solo lo es por necesidades biológicas, sino también porque gran parte de los productos empleados en el día a día surgen a partir de procesos productivos que requieren de este recurso.

Es posible caer en el pensamiento de que el agua es un recurso prácticamente inagotable. Y, si bien es cierto que se estima que alrededor del 70% de la Tierra está cubierta de agua, tan sólo el 2,5% se trata de agua dulce. Pero, además, de esta pequeña porción, únicamente entorno al 0,5% y el 0,01% se encuentra en fuentes subterráneas y como lagos y ríos, respectivamente [1]. Queda así constatado que el agua se trata de un recurso limitado que presenta un problema de escasez. Esto es debido, principalmente, a dos factores: uno de ellos se debe al aumento en la población mundial, produciéndose un incremento de 6.992 a 7.674 mil millones de personas entre los años 2010 y 2019; el otro factor, estrechamente ligado al anterior, es el crecimiento de la actividad industrial, puesto que un 65% del agua dulce extraída se emplea en la agricultura y un 19% a la industria [2].

La escasez no es el único problema que presenta el agua como recurso, sino también la calidad de la misma. Esto es debido a la contaminación causada por vertidos inadecuados de aguas residuales no solamente en el ámbito industrial sino también por otras actividades humanas, siendo importante destacar que se ha estimado que más del 80% de estas aguas vertidas acaban retornando al medio ambiente sin la aplicación de tratamientos adecuados [3]. Estos contaminantes se pueden clasificar en dos grupos: contaminantes orgánicos y contaminantes inorgánicos. Entre los orgánicos son especialmente relevantes los contaminantes emergentes.

Teniendo en cuenta esto, es imprescindible y necesario invertir esfuerzos en el control y eliminación de los contaminantes presentes en el medio acuático, además de elaborar una legislación más restrictiva y que incluya un mayor número de contaminantes, para actuar tanto en el problema de escasez como de calidad de este recurso, asegurando la seguridad y salud para todo ser vivo.

3.2 Contaminantes Emergentes (CEs)

Los contaminantes emergentes, también llamados microcontaminantes, se tratan de compuestos detectados principalmente en el medio acuático, de diversa naturaleza química y origen (naturales y artificiales) que han pasado prácticamente inadvertidos y pueden conllevar un impacto negativo tanto para el medio ambiente como para la salud humana. El hecho de que se denominen microcontaminantes se debe a que, en general, se encuentran presentes en bajas concentraciones o trazas, en escala de $\mu\text{g/L}$ e incluso ng/L ; mientras que el término de emergentes es debido a que, en gran parte de los casos, estos no están todavía regulados o están en proceso de serlo [4, 5].

Como se ha indicado, estos contaminantes son muy diversos y se pueden clasificar en varios grupos: pesticidas y biocidas, colorantes textiles, productos farmacéuticos, retardantes de llama, productos de cuidado personal, tensoactivos, drogas ilícitas y hormonas [4–6]. Entre los diferentes impactos adversos que acarrea los CEs se encuentran la inducción a la resistencia a los antibióticos, sus efectos

cancerígenos, los problemas de crecimiento y fertilidad que causan incluso en peces, la toxicidad que suponen para los organismos acuáticos y los efectos adversos sobre el sistema nervioso, entre muchos otros [4, 7].

Estos contaminantes se encuentran presentes principalmente en el medio acuático, tales como aguas superficiales, subterráneas y potables, en las cuales se introducen los CE a través de aguas residuales domésticas e industriales debido a la ineficacia de las plantas de tratamiento actuales para la eliminación de los mismos. En el caso del agua potable, es cierto que se encuentran por debajo de los límites de detección [7], incluso estudios han determinado que son detectados en masas de agua en concentraciones entre 10^{-9} y 10^{-6} g/L [8], pero esto no los exime de los efectos adversos que pueden producir a los humanos y seres acuáticos, debido a su posible transformación en subproductos y a su bioacumulación en la cadena trófica [6]. Además, es importante tener en cuenta que su concentración en las aguas residuales sufre una gran variación tanto temporal como espacial [9], siendo esto un factor necesario a considerar a la hora de diseñar un método de tratamiento efectivo para dichos contaminantes.

Recientemente, la contaminación de las aguas debido a los CE ha despertado cada vez un mayor interés, dada la necesidad de controlar y detectar la presencia de estos contaminantes, y de analizar en mayor profundidad los posibles efectos adversos que estos puedan tener sobre el medio ambiente y la salud de los seres vivos. En la Figura 1 se muestra una evolución del número de documentos publicados sobre este tema en el periodo comprendido entre 2010 y 2020, donde se observa una clara tendencia creciente, habiéndose publicado en 2020 un total de 1285 documentos.

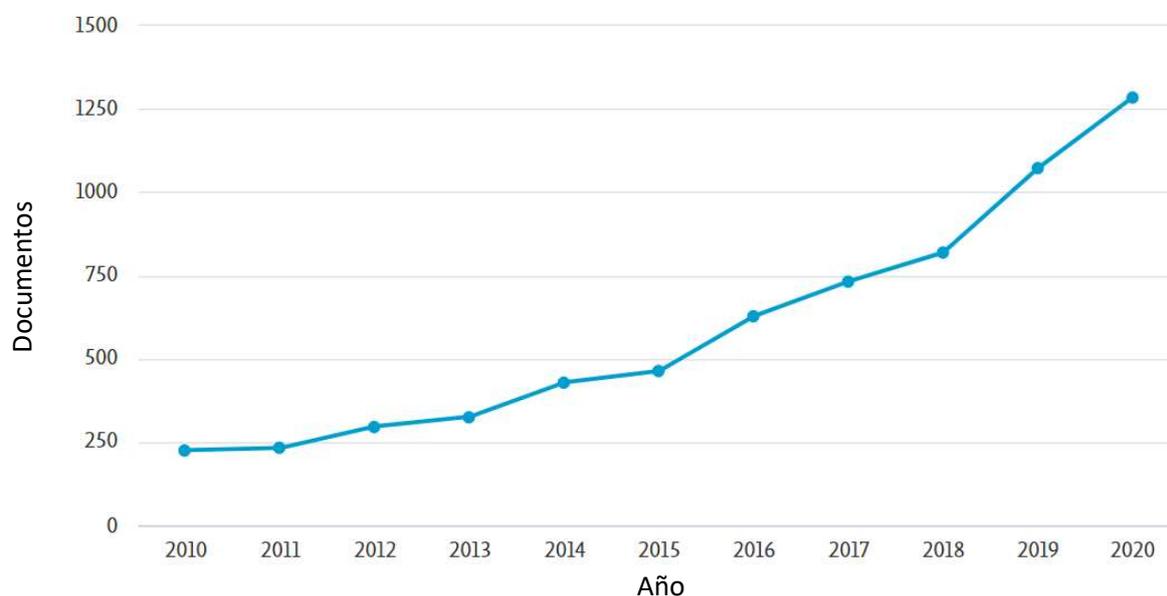


Figura 1. Evolución del número de documentos publicados sobre contaminantes emergentes entre los años 2010 y 2020 [10].

3.3 Fuentes de introducción de contaminantes de origen farmacéutico en el agua

Es un hecho que los fármacos se han convertido en algo esencial en nuestras vidas. Ya no únicamente para el tratamiento de enfermedades, sino también para la prevención e incluso para la atenuación de diferentes dolencias leves tanto en seres humanos como en animales. Así pues, dado el aumento en la calidad y la esperanza de vida, la producción y consumo de estos productos farmacéuticos han aumentado con el tiempo. De hecho, el incremento en el consumo solo de antibióticos fue superior al 40% entre los años 2000 y 2010, llegando a un consumo estimado global de entre cien y doscientas toneladas, por lo que cabe esperar que estas cifras sean mayores considerando todos los fármacos [11].

Sin embargo, a pesar de las bondades de estos fármacos, debido precisamente a este aumento en el consumo, junto con la eliminación incorrecta de los mismos, también se produce un crecimiento en la presencia de medicamentos en el medio acuático, con los efectos que esto conlleva. Esto ocurre a través de una serie de vías que se reflejan en la Figura 2.

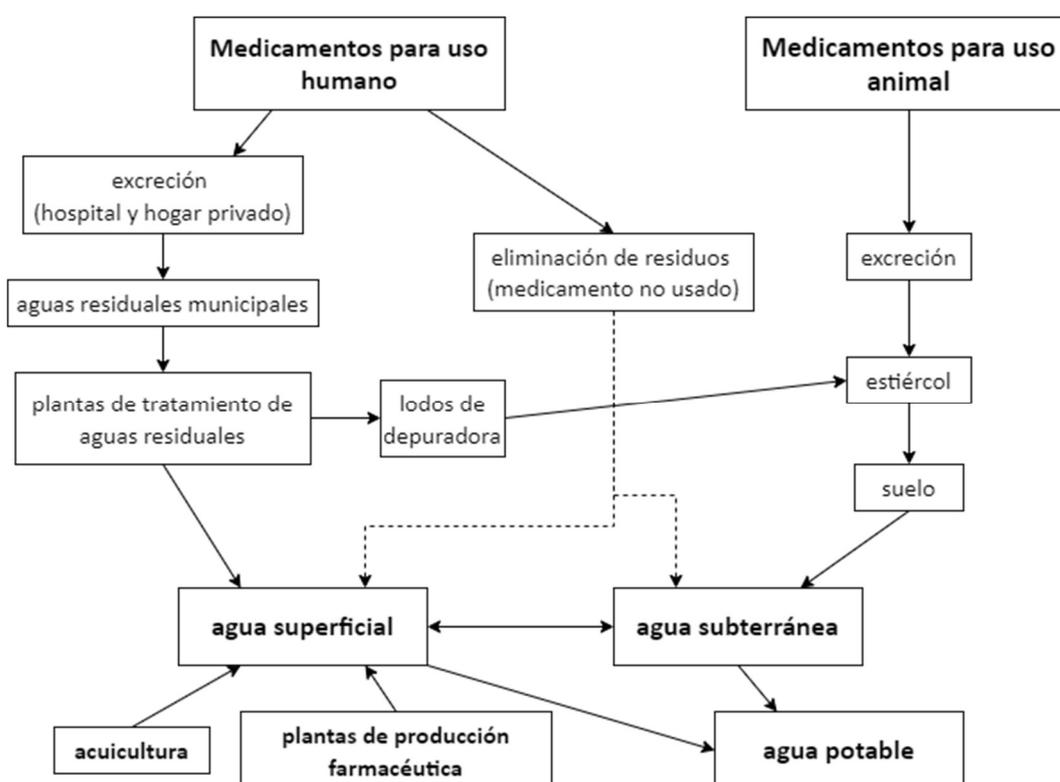


Figura 2. Fuentes y vías de introducción de fármacos en el medio acuático [12].

A la vista de este esquema se puede comprobar que la vía principal de partida mediante la cual se introducen los fármacos en el medio es a través de la excreción humana o animal, pero también puede producirse mediante la acuicultura y las plantas de producción farmacéutica. A partir de este momento el compuesto pasa a través de una serie de caminos y procesos, incluidas las plantas de tratamiento, hasta que acaban estando presentes tanto en aguas superficiales, subterráneas e incluso potables, pudiendo producir efectos adversos tanto en organismos terrestres como acuáticos [13].

El hecho de que los fármacos no sean eliminados en su totalidad en las plantas de tratamiento convencionales se puede deber a tres causas principales: su resistencia a los procesos de degradación biológica, que el compuesto sea lipofílico y se retenga en los lodos o que se produzca la metabolización del compuesto dando lugar a una molécula más hidrofílica [14].

Existen un extenso número de fármacos tales como antidepresivos, antiinflamatorios, antiepilépticos, de tratamiento endocrino, etcétera, pero los más empleados a nivel global son los antibióticos, los analgésicos y los cardiovasculares. El presente trabajo se va a focalizar en la eliminación de los antibióticos, concretamente del norfloxacin.

3.4 Norfloxacin

El norfloxacin es un fármaco perteneciente al grupo de los antibióticos formado por moléculas orgánicas complejas cuyo destino es el tratamiento de enfermedades e infecciones que son causadas por bacterias patógenas, ya que las inhiben y eliminan [15, 16]. Aunque hay poca información sobre los efectos negativos que puedan tener sobre los seres humanos y los ecosistemas, sí se conoce que pueden dar lugar a la aparición de bacterias resistentes o que pueden alterar la diversidad microbiana [17, 18]. Además hay investigaciones que alertan y demuestran la presencia de estos fármacos en estaciones depuradoras de aguas residuales a nivel nacional e incluso en grandes ríos a nivel global [17, 19].

En cuanto al norfloxacin, este pertenece al grupo de las fluoroquinolonas y se emplea para el tratamiento de infecciones del tracto urinario, la próstata, el tracto gastrointestinal, gonorrea y también diarrea [20]. Su estructura química se puede apreciar en la Figura 3.

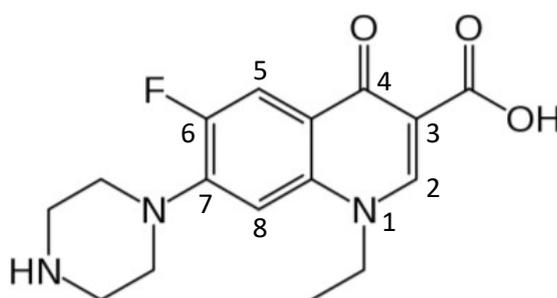


Figura 3. Estructura química del norfloxacin.

A partir de la figura anterior, se puede observar la estructura característica de las quinolonas: doble anillo con un nitrógeno en la posición 1, un grupo carboxílico en la posición 3 (-COOH) y un grupo carbonilo en la posición 4 (-C=O) [21]. Además, también presenta un átomo de flúor en la posición 6, un fragmento de piperazina en la posición 7 y un sustituyente en el átomo de nitrógeno de la estructura de la quinolona (grupo etilo para el norfloxacin), característicos de las fluoroquinolonas.

El norfloxacin fue el primer compuesto empleado perteneciente a las fluoroquinolonas, cuyo descubrimiento supuso un paso importante respecto a las quinolonas. Esto se debe que la presencia del átomo de flúor en dicha posición permite incrementar de forma significativa la actividad del fármaco respecto a las bacterias Gram-positivas y aumenta el rango de acción para las Gram-negativas, ampliando así también el rango de infecciones que se pueden tratar respecto a las quinolonas [20, 22–23].

En la Tabla 1 se muestra tanto el número CAS como algunas de las propiedades físico-químicas del norfloxacin.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas del norfloxacin [24–27].

Número CAS	70548-96-7
Peso molecular	319,33 g/mol
Punto de fusión	227-228 °C
Densidad	1,344 ± 0,06 g/cm ³
Estado / Color	Sólido / Blanco-amarillo
log D	Generalmente negativo o <1
pK_a	3,11 ± 0,30

Que el valor del coeficiente de distribución (log D) sea negativo o menor a la unidad para distintos pH indica que este compuesto es altamente hidrofílico, hecho que dificultaría su eliminación mediante tratamientos de agua convencionales.

3.5 Métodos de eliminación de contaminantes emergentes

El tratamiento convencional de aguas residuales se produce en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). En dichas instalaciones, el agua a tratar pasa a través de una serie de etapas o tratamientos con dos objetivos principales [28]:

- Adaptar el abastecimiento de forma que su efluente no se considere un riesgo para la salud de las personas.
- Reducir el impacto ambiental que puedan producir las descargas procedentes de diversas fuentes (industrial, agrícola y de la población), cumpliendo así con la legislación vigente.

No obstante, estas plantas fueron ideadas inicialmente para eliminar la materia orgánica de origen doméstico o disminuir los valores de ciertos parámetros convencionales (como pueden ser la DBO₅, sólidos totales en suspensión o la DQO, entre otros), siendo ineficientes para la eliminación de los llamados contaminantes emergentes o incluso, en el caso de los fármacos, no sólo no son totalmente

eliminados, sino que estos pueden llegar a inhibir a los microorganismos presentes en la etapa de tratamiento secundario [28, 29]. Esta ineficiencia ha sido analizada y estudiada en varios estudios, también a nivel estatal, donde se observa la presencia de dichos contaminantes en el efluente de salida de estas plantas [17].

Dado que las técnicas u operaciones convencionales empleadas en las estaciones depuradoras no permiten eliminar en su totalidad los contaminantes emergentes, entre los que se encuentran los productos farmacéuticos, resulta necesario investigar y analizar nuevos métodos que lo permitan. O bien que presenten una eficiencia de eliminación tal que los efluentes se consideren inocuos.

En este apartado se van a revisar de forma breve los métodos existentes para la eliminación de fármacos, pero se hará hincapié en los métodos fotoelectroquímicos, puesto que son los empleados en el presente trabajo.

3.5.1 Métodos físico-químicos

Estos son uno de los métodos más comunes dada su gran simplicidad y las altas eficiencias, en general, que se pueden alcanzar. A pesar de ello, es importante remarcar que mediante dichos métodos no se elimina el contaminante, sino que se transfiere de una fase acuosa (el efluente que contiene dicho contaminante) a otra, resultando necesario un posterior tratamiento para gestionar o tratar estos residuos generados. Dentro de estos métodos destacan la adsorción y la tecnología de membranas.

- **Procesos de adsorción:** la adsorción es uno de los principales tratamientos mediante el cual el contaminante (adsorbato) se adsorbe sobre la superficie de un adsorbente, cuya área específica debe ser elevada y activada previamente [30]. En función del mecanismo o modo de reacción que tenga lugar durante esta transferencia de masa, la adsorción se puede clasificar en fisisorción, si se produce una interacción débil adsorbato-adsorbente (gobiernan las fuerzas de Van der Waals), y quimisorción, en la cual se producen interacciones químicas que pueden dar lugar a la formación de enlaces covalentes. El proceso principal en la eliminación de contaminantes orgánicos es la fisisorción [31–33].

En este proceso es necesario considerar una serie de factores o parámetros que le afectan, tales como la capacidad de adsorción, la temperatura, la presión o la concentración. Además, es importante indicar que requieren de un proceso de regeneración y que tras cada ciclo de reutilización, la capacidad de adsorción se ve mermada [34, 35].

- **Tecnología de membranas:** se trata de una técnica de filtración mediante la cual el contaminante es interceptado en función de su tamaño y propiedades a medida que el agua residual fluye a través de los poros de la membrana. Existen diferentes tipos de filtración en función del tamaño de poro de la membrana, siendo los más comunes la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y la ósmosis inversa [31, 35].

La eficiencia de estos procesos depende de la porosidad, carga superficial, hidrofobicidad y presión hidrostática [31]. Y, aunque permiten obtener elevadas eficiencias, la operación es

simple y el coste es bajo, es importante tener en cuenta que un inadecuado mantenimiento puede llevar a incrustaciones u obturaciones de la membrana [31, 36].

3.5.2 Métodos biológicos

Los tratamientos biológicos permiten eliminar el contaminante orgánico a través de su descomposición en formas más simples por diversos organismos biológicos, también llamados microorganismos.

En general, estos tratamientos se pueden clasificar en función del requerimiento de oxígeno en anaeróbicos, que operan en ausencia de oxígeno, aeróbicos o combinación de aeróbicos y anaeróbicos. La aplicación de unos u otros dependerá de las características del contaminante a tratar [37].

En la Figura 4 se muestra un esquema con dicha clasificación y los principales métodos biológicos empleados en la eliminación de antibióticos.

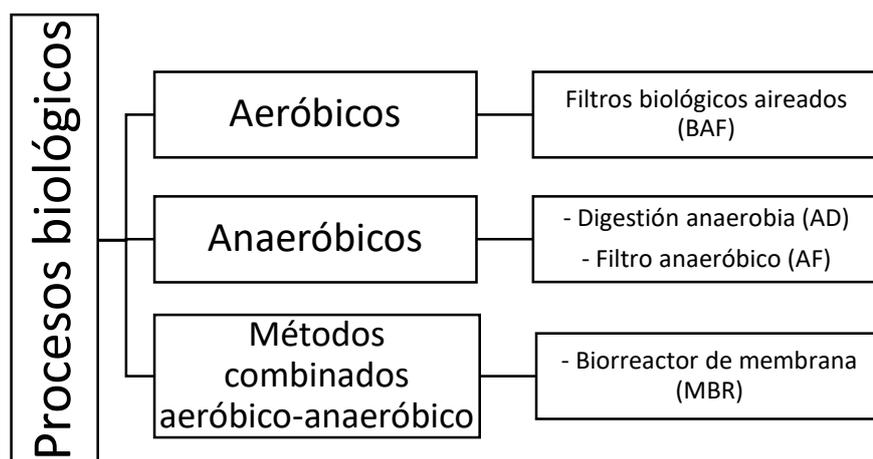


Figura 4. Clasificación de los procesos biológicos y métodos más comunes en la eliminación de antibióticos [36].

A pesar de que son métodos rentables económicamente, es importante tener en cuenta que los microorganismos pueden verse inhibidos o sufrir efectos tóxicos en presencia de los contaminantes emergentes y que no siempre son capaces de eliminar por completo el contaminante [30, 37]. De hecho, es común que se requiera de la adición de sustratos para mejorar la actividad de los microorganismos en el caso de contaminantes emergentes recalcitrantes [32].

No obstante, sí es importante destacar que se están desarrollando sistemas híbridos con el objetivo de suplir las deficiencias de los sistemas de tratamiento biológicos aislados, tratando de mejorar así las eficiencias de eliminación de los contaminantes emergentes. Así pues, se pueden encontrar varias combinaciones como sistemas físico-biológicos, químico-biológicos e incluso físico-químico-biológicos [38].

3.5.3 Procesos de oxidación avanzada

Estos procesos, también conocidos como AOPs (acrónimo en inglés), tienen su fundamento en la generación de especies transitorias oxidantes, siendo la principal el radical hidroxilo (OH^{\bullet}), con el objetivo de lograr la mineralización completa del contaminante. Este radical hidroxilo es de especial interés debido a su elevado potencial de oxidación, tal y como se puede observar en la Tabla 2, donde se compara el potencial de este radical con el de otras especies oxidantes. También presenta otras propiedades o características tales como: su no selectividad, alta reactividad, fácil producción, tiempo de vida corto y elevada versatilidad, ya que se puede producir mediante diferentes formas [39].

Debido a dichas características, estos procesos son aptos para su aplicación tanto como pretratamiento como posttratamiento de procesos de tratamiento biológico [35, 40].

Tabla 2. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes [41].

Especies	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoyodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

En el ámbito de los antibióticos, estos procesos también han sido probados, constando que, respecto a la eficiencia del tratamiento, son capaces de destruir por completo el fármaco. Y, si bien no siempre se alcanza una mineralización total, los subproductos que se obtienen son más biodegradables y menos tóxicos que el sustrato original [42].

Los procesos de oxidación avanzada se pueden clasificar en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos. En la Tabla 3 se muestran las diferentes técnicas disponibles en cada ámbito.

Tabla 3. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada existentes [40].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	H ₂ O ₂ /UV
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	O ₃ /UV
Procesos Fenton	Procesos Foto-Fenton
Métodos electroquímicos	Fotocatálisis heterogénea
Ultrasonido	Oxidación fotoelectroquímica
Plasma no térmico	

A continuación, se van a comentar los fundamentos de algunos de los procesos mostrados en la tabla anterior.

- **Ozonización:** el ozono, si bien su potencial de oxidación (Tabla 2) no alcanza el valor del radical hidroxilo, este sigue siendo superior al de cloro por lo que se trata de un agente oxidante fuerte. Algunas de las ventajas de emplear este proceso es la posibilidad de trabajar en condiciones normales tanto de temperatura como de presión. Sin embargo, también hay que tener presente el elevado coste de producción de ozono, que además debe generarse in situ [43].

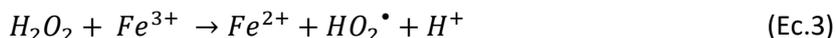
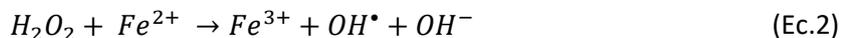
La degradación por ozono se puede producir mediante dos vías: una vía directa, favorecida a pH ácidos, en la cual las moléculas de ozono reaccionan directamente con el compuesto orgánico o inorgánico a través de un ataque electrofílico; y una vía indirecta, favorecida a pH básicos, mediante la cual el ozono se descompone generando radicales hidroxilos (Ec. 1). La primera vía consistiría en un proceso puramente químico, mientras que la segunda es la perteneciente a los AOPs y es la de mayor interés debido a la generación de estos radicales [43, 44].



Existen diferentes variantes o procesos combinados, tal y como se puede apreciar en la Tabla 3, como son la aplicación junto al ozono de luz ultravioleta (UV), peróxido de hidrógeno (H₂O₂) o incluso catalizadores. Esto se realiza para aumentar la cantidad de radicales hidroxilo generados, aunque también aumentan el coste del tratamiento.

- **Ultrasonido:** la ultrasonificación presenta varios beneficios como son las bajas emisiones secundarias, el ahorro de energía y la seguridad. Durante este proceso tienen lugar múltiples zonas de reacción, que varían tanto en concentración de especies reactivas de oxígeno como en la temperatura, y se basan en el proceso de cavitación, es decir, formación y colapso de burbujas. En el caso de la generación de radicales hidroxilo, esta se ve favorecida a frecuencias elevadas, ya que aumenta también la temperatura y la presión [45].

- **Proceso Fenton:** en este los reactivos, H_2O_2 y sales ferrosas que aportan el ión Fe^{2+} , reaccionan entre sí en medio ácido (pH óptimos entre 2 y 4), generando in situ radicales OH^\bullet a temperatura ambiente y presión atmosférica [36, 42, 46]. Durante este proceso tienen lugar varias reacciones, pero las dos más importantes se muestran a continuación:



La primera de ellas (Ec.2) se trata de la etapa de generación de dichos radicales, mientras que en la segunda se produce la regeneración del ión Fe^{2+} , comportándose este, pues, como un catalizador.

Aunque se trata de un buen proceso para el tratamiento de un amplio abanico de contaminantes, entre los que se encuentran los fármacos, presenta una limitación de velocidad precisamente por esta etapa de reducción de la especie Fe^{3+} a Fe^{2+} . Además, se ha demostrado que una vez se consigue degradar los contaminantes a ácidos carboxílicos o dicarboxílicos se produce una detención en el proceso de degradación por la formación de complejos estables con hierro [47].

Para solventar estos problemas, se desarrolló el proceso foto-Fenton. Este se basa en el proceso Fenton ya explicado, pero con el añadido de que emplea luz ultravioleta. Esta modificación no solamente permite la regeneración de la especie de hierro ferroso, sino que también genera más radicales hidroxilo, como se ve a continuación [43]:



El principal inconveniente de estos procesos es el consumo de reactivos.

- **Métodos electroquímicos:** el interés en estos es creciente debido a una serie de características, que se enumeran a continuación [48]:
 - **Uso energético eficiente:** ya que se puede trabajar a temperatura ambiente y se puede seleccionar los electrodos de forma que se minimicen las pérdidas de energía.
 - **Versatilidad:** cuentan con un gran número de técnicas o métodos para tratar un amplio número de contaminantes diferentes.
 - **Medioambientalmente ecológicos:** el principal "reactivo" es el electrón, un reactivo limpio, y generalmente no se requiere la adición de otros reactivos.
 - **Automatización:** una vez establecidos los parámetros eléctricos, tales como la intensidad, es posible operar de una forma automatizada.
 - **Seguridad:** debido a que, como se ha comentado, permiten trabajar en unas condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica.

- **Son económicos:** se pueden llevar a cabo tanto con equipos como con operaciones simples.

En estos métodos la generación del radical hidroxilo tiene lugar mediante la aplicación de energía eléctrica y, dentro de estos, destaca el proceso de oxidación anódica, en el que se entrará en mayor detalle en el siguiente apartado, ya que forma parte del proceso elegido para la realización del trabajo fin de máster.

3.6 Proceso de oxidación fotoelectroquímica

Este tipo de proceso combina las ventajas de la oxidación anódica (perteneciente a los procesos electroquímicos) y de la fotocatalisis heterogénea. Por eso mismo, aunque se van a comentar ambos métodos en detalle por separado, se debe tener en cuenta que ambos funcionan simultáneamente como un conjunto.

3.6.1 Oxidación anódica

Dentro de los procesos de oxidación electroquímica, cuyas ventajas se han reflejado anteriormente, la oxidación anódica es uno de las más eficientes y comúnmente empleados para el tratamiento de aguas residuales [49]. Su eficiencia y selectividad dependen de una serie de factores, entre los que se encuentran el material de electrodo, la densidad de corriente aplicada, la distancia entre el ánodo y el cátodo, el electrolito empleado, la concentración inicial de contaminante y el pH inicial [50].

La Figura 5 muestra un esquema de una celda electroquímica, donde se pueden visualizar los principales componentes: una fuente de alimentación (1), mediante la cual se establecerá la intensidad de corriente deseada y se podrá controlar el potencial de celda; un ánodo (2) conectado al polo positivo y donde se llevará a cabo el proceso de oxidación; un cátodo (3) conectado al polo negativo; un agitador magnético (4), que permitirá mantener en agitación la disolución y favorecerá el movimiento de los radicales hidroxilo en el seno de la misma; y el electrolito soporte (5), cuya función es la de aumentar la conductividad y disminuir así la resistencia al paso de corriente eléctrica.

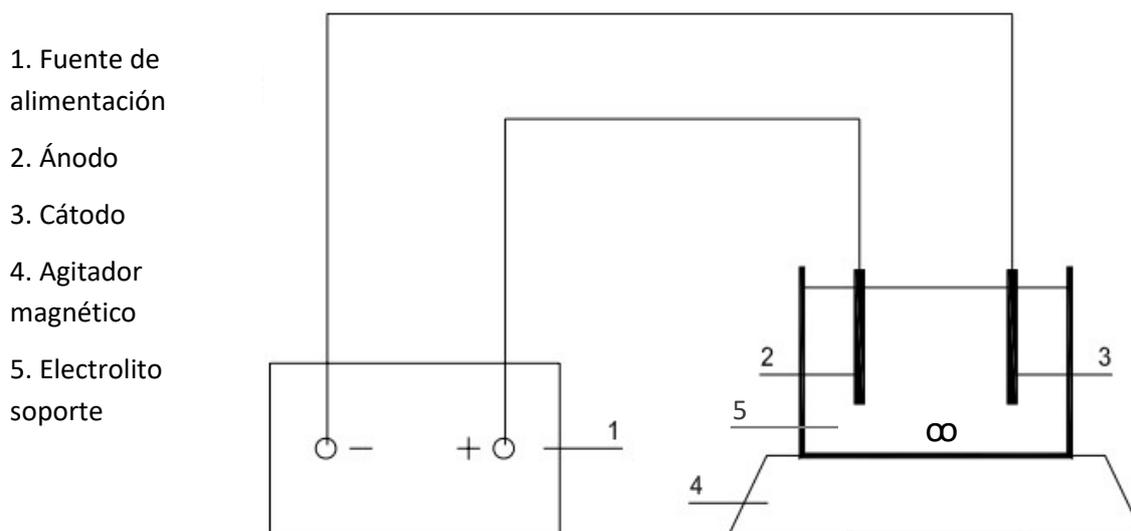


Figura 5. Esquema de una celda electrolítica y sus componentes [51].

Existen dos vías mediante las que se produce la oxidación anódica:

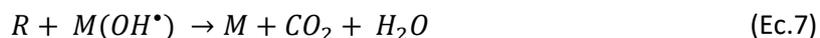
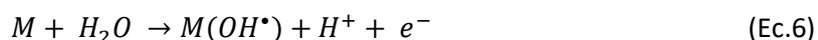
- Vía directa: en esta los contaminantes se oxidan parcialmente y luego se mineralizan (son transformados en CO_2 y H_2O) por lo que las reacciones que tienen lugar se conocen como reacciones de combustión electroquímicas. Es decir, se produce una transferencia de carga/electrón directa entre el ánodo y el contaminante orgánico cuando este es adsorbido sobre la superficie del ánodo [45].

En el ámbito de los productos farmacéuticos, diversos estudios muestran que la oxidación directa de estas sustancias consiguió alcanzar unas buenas eficiencias de eliminación [50]. A pesar de ello, las bajas concentraciones en las que se encuentran presentes los fármacos en el agua, y los contaminantes emergentes en general, favorecen la reacción de oxidación del agua para formar oxígeno [48]. Esta reacción, que disminuiría la eficiencia del proceso, se muestra a continuación:



- Vía indirecta: esta vía se considera la de mayor reactividad para la degradación de los productos farmacéuticos [50]. Al contrario que ocurre con la vía directa, en esta ya no se produce una transferencia de carga directa entre contaminante y ánodo, sino que el agua se descompone para generar OH^\bullet [45, 50, 52]. Estos radicales, que actúan como intermedios, se encontrarán adsorbidos sobre el ánodo inicialmente, pero pasarán a la disolución. La facilidad con la que se liberen estos radicales OH^\bullet dependerá del tipo de ánodo (activo o no activo). Por lo tanto, el contacto entre la especie oxidante y el contaminante se dará fundamentalmente en el seno de la disolución pero en las proximidades del ánodo. Las reacciones que tienen lugar

se presentan a continuación, donde M hace referencia al electrodo y R al contaminante orgánico [52]:



Sin embargo, y aunque se está considerando al OH^\bullet como el principal agente oxidante debido a su elevado potencial de oxidación (Tabla 2), también se pueden generar otras especies oxidantes intermedias. Esto da lugar a que en la oxidación anódica por vía indirecta se pueda tener a su vez procesos reversibles, en los que una especie se regenera durante el proceso, o procesos irreversibles cuando los intermedios tienen una vida corta, como es el caso de los radicales hidroxilo [48].

Para poder comprender de una forma más clara ambas vías, en la Figura 6 se muestra una representación visual de los mecanismos que tienen lugar en cada una de ellas.

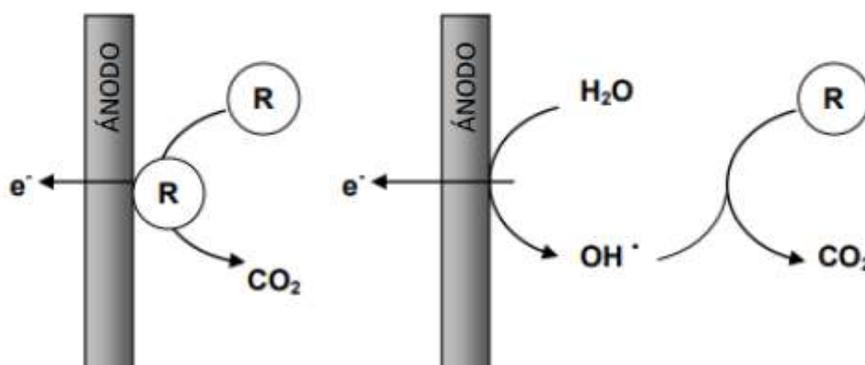


Figura 6. A la izquierda: vía de oxidación anódica directa; a la derecha: vía indirecta [53].

No obstante, y pese a que se ha indicado que únicamente existen dos vías, hay un subtipo de la vía indirecta: la **vía indirecta con mediador** [54]. El fundamento es idéntico al comentado para la vía indirecta con la diferencia de que no se generan radicales OH^\bullet sino otras especies oxidantes como pueden ser Cl_2 , ClO_4^{2-} o $S_2O_8^{2-}$. Estas se pueden formar en disoluciones que contengan iones Cl^- y SO_4^- , que pueden proceder del electrolito soporte empleado. En este caso, el tiempo de vida de estas especies oxidantes es mayor que el del radical hidroxilo, por lo que la oxidación no tiene por qué suceder en las proximidades del ánodo, sino en el seno de la disolución.

Por otra parte, se ha comentado que uno de los factores clave que afecta a la eficiencia de estos procesos es el tipo de electrodo empleado. En este sentido, los ánodos se pueden dividir en dos tipos:

- **Ánodos activos:** estos ánodos se caracterizan por poseer una actividad electrocatalítica y una estabilidad química elevadas. No obstante, este tipo de ánodos, tales como el Pt, RuO₂, grafito, o IrO₂, también poseen un potencial de oxidación bajos. Esto se refleja en una interacción entre el radical hidroxilo y el ánodo fuerte, llegando a producirse una quimisorción de estos radicales. Esto da como resultado que el ánodo presente sitios activos sobreoxidados y que tenga lugar una oxidación parcial del contaminante [49, 53]. En relación con los dos tipos de vías existentes, en los ánodos activos tendría lugar la vía directa y la indirecta con mediador.
- **Ánodos no activos:** se trata del extremo opuesto a los ánodos activos. En este caso se encuentran ánodos como PbO₂, SnO₂ y los ánodos de diamante dopado con boro (BDD). Se caracterizan por presentar un elevado potencial de oxidación y también elevado sobrepotencial de evolución de oxígeno. De esta forma, los radicales hidroxilo se encuentran fisorbidos al ánodo, por lo que la interacción es débil y por ello se consideran ideales para el tratamiento de aguas, ya que permiten lograr mineralizaciones completas del contaminante [49, 53, 55]. En este caso, la vía indirecta es la principal.

En la siguiente tabla se muestran diferentes ánodos, tanto activos como no activos, en los que se pueden apreciar la diferencia entre ambos tipos en cuanto al potencial de oxidación y al sobrepotencial de evolución de oxígeno.

Tabla 4. Comparación de distintos parámetros entre diferentes materiales anódicos [56].

Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobrepotencial de evolución de O ₂ (V)	Entalpía de adsorción M-OH	Poder de oxidación del ánodo
RuO ₂ – TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4 – 1,7	0,18	Quimisorción de radicales [•] OH	
IrO ₂ – Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	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		
p-Si/BDD	2,2 – 2,6	1,3	Fisorción de radicales [•] OH	

A la vista de la tabla, es fácil concluir que los ánodos de diamante dopado con boro (BDD) son los que mejores prestaciones ofrecen, ya que los OH^\bullet están muy débilmente ligados al ánodo y se encuentran prácticamente libres, permitiendo lograr mineralizaciones más completas al poder atacar al contaminante en el propio seno de la disolución, y no únicamente en la superficie del ánodo. Además de eso, también destacan porque permiten lograr una mayor eficiencia de corriente, y por su gran estabilidad y resistencia a la corrosión [49, 55].

A pesar de todas las bondades que este ánodo ofrece, también es cierto, y de hecho es un factor determinante para su aplicación a gran escala, que estos electrodos son muy caros y de difícil fabricación [55].

Finalmente, a modo de resumen global de los diferentes procesos y reacciones que suceden en la oxidación anódica de contaminantes orgánicos, en la Figura 7 se muestran los diferentes mecanismos que pueden tener lugar. Es importante indicar que, para dicho esquema, únicamente se han considerado los mecanismos en los que intervienen el radical OH^\bullet , ya que este es la principal especie oxidante y la de mayor interés en el proceso de oxidación anódica.

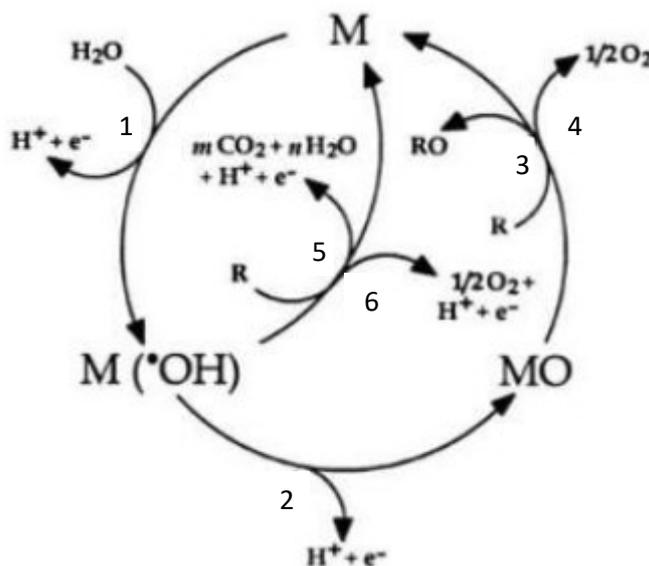


Figura 7. Esquema de los mecanismos de reacción que tienen lugar en la oxidación anódica con ánodos activos y con ánodos no activos [57].

La primera etapa (1) con la que comienza el mecanismo hace referencia a la descomposición del agua para generar los radicales OH^\bullet , que inicialmente se adsorben sobre el ánodo ($\text{M}(\text{OH}^\bullet)$). A partir de este momento, en función del tipo de ánodo empleado, el camino se bifurca. En el caso de que el ánodo sea activo, en primer lugar se forma el óxido metálico MO (2), y posteriormente se tiene la oxidación parcial del contaminante que se quiere eliminar y generación de oxígeno (3) y (4). Si se emplea un ánodo no activo, al estar el radical OH^\bullet fisisorbido, este se puede liberar fácilmente de la superficie del ánodo, lo que permite llegar a alcanzar mineralizaciones completas (5).

3.6.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se basa en que cuando un material semiconductor sólido (fotocatalizador) recibe una radiación lumínica o solar con una energía equivalente o mayor al band gap (E_g), se produce un fenómeno conocido como fotoexcitación. De esta forma un electrón de la banda de valencia es capaz de migrar a la banda de conducción del fotocatalizador, formando así un par electrón-hueco [42, 47, 58], tal y como se observa en la Figura 8.

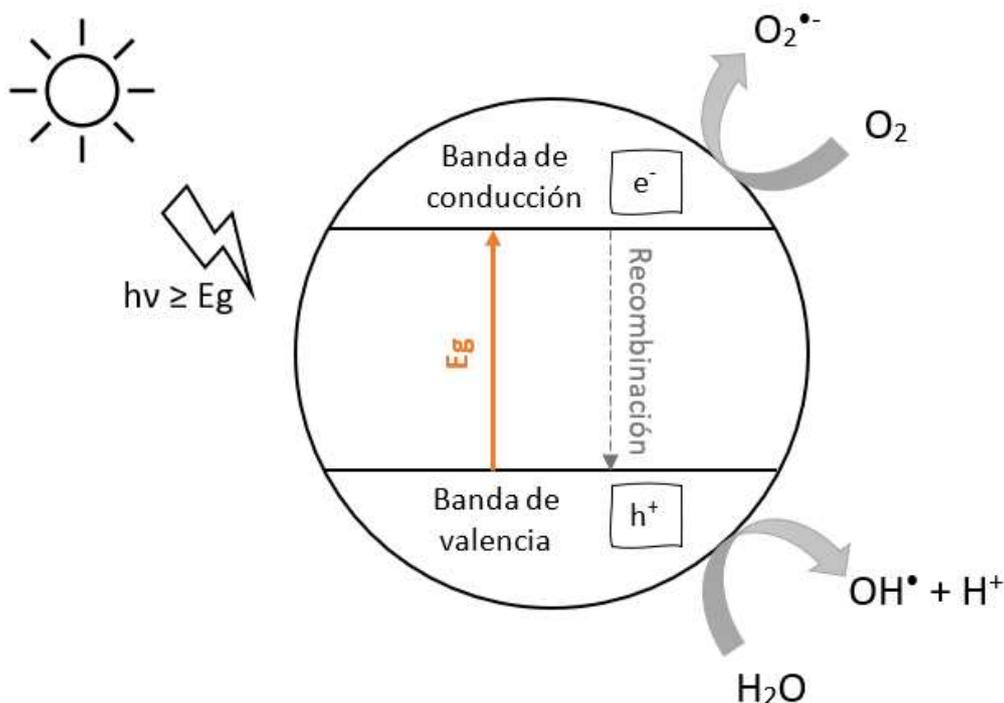


Figura 8. Esquema del proceso de fotocatálisis heterogénea [59].

De la figura anterior se observa como el hueco generado en la banda de valencia (h^+), en contacto con el agua da lugar a la formación de radicales hidroxilo; por otra parte, el electrón (e^-) de la banda de conducción genera aniones radicales superóxido. Mediante la transformación de energía solar en energía química se forman así, pues, especies que reaccionarán con el contaminante para llevar a cabo su degradación y mineralización.

Los fotocatalizadores deben cumplir una serie de propiedades concretas como tener estabilidad ante la corrosión, que sean biológica y químicamente inertes, que no sean de naturaleza tóxica y que sean activos a la luz solar. Asimismo, se pueden clasificar en: semiconductores intrínsecos o puros, consistentes en un único material en el cual los portadores de carga dependen de las propiedades inherentes del mismo, y no de factores externos; y semiconductores extrínsecos, los cuales contienen defectos por introducción de material dopante que hacen que el número de electrones de la banda de conducción no sea igual al número de huecos de la banda de valencia [60].

Entre los diferentes materiales que pueden ser empleados como fotocatalizadores, el TiO_2 es el más estudiado. No obstante, presenta dos problemas principales: el primero es que existen limitaciones en su aplicación para el tratamiento de aguas, ya que se emplea en forma de polvo sólido que habría que separar posteriormente; el segundo es que tiene un band gap de 3,2 eV, por lo que solo será activo o absorberá principalmente en el rango del UV del espectro solar [60, 61].

Observando el espectro solar (Figura 9) se entiende el por qué se considera la elevada energía de band gap del TiO_2 como un aspecto negativo, ya que este rango corresponde únicamente al 5% de la energía solar que llega a la Tierra, por lo que sería necesario emplear lámparas de UV adicionales.

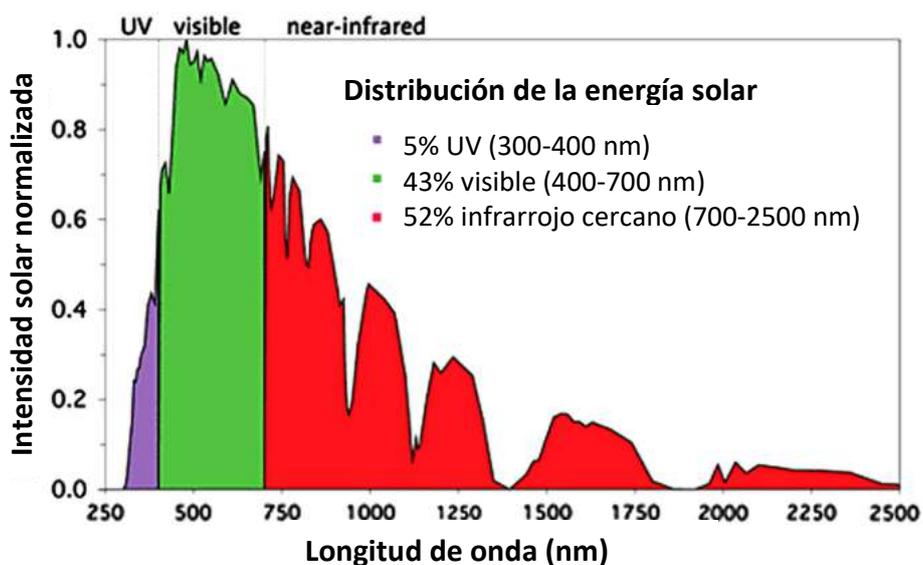


Figura 9. Espectro solar en la Tierra [62].

En este sentido, en el presente trabajo se han empleado tres ánodos fotoactivos capaces de absorber radiación en el espectro de luz visible. Uno de ellos consiste en una ferrita de cadmio ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CdO}$), a la que se le atribuye el código A-1; otro es el mismo que el anterior, pero con más capas de material semiconductor impregnadas (A-2); y el último se trata de un tungstato de bismuto (Bi_2WO_6), con el código A-3. Se analizará su comportamiento tanto en presencia como en ausencia de luz y se comparará con resultados obtenidos de trabajos previos con ánodos BDD y cerámicos microporosos basados en óxido de estaño en presencia de antimonio como dopante para aumentar la conductividad del electrodo [63]. Este último supone una alternativa prometedora a los BDD debido a características como su elevada porosidad y estabilidad química, además de su bajo coste y fácil fabricación.

Las ferritas, que se tratan de óxidos metálicos que contienen hierro, son materiales interesantes y relativamente poco estudiados que se pueden encontrar como óxidos de perovskitas (ABO_3) o como óxidos metálicos estructurados en espinela (AB_2O_4), siendo estos últimos los más comunes. A y B son cationes metálicos, siendo el Fe(III) el principal en los de tipo espinela en la posición B. A su vez, las ferritas de espinela presentan dos sitios cristalográficos diferentes, tetraédricos (A) y octaédricos (B), existiendo tres estructuras diferentes en función de la posición ocupada por el catión metálico (M(II)) y el ión férrico (Fe(III)) [64], [65]:

- Estructuras de espinela normales, donde M(II) se posiciona en los sitios tetraédricos mientras que el Fe(III) está en los octaédricos.
- Estructuras de espinela inversas, donde M(II) se encuentra en los sitios octaédricos mientras que el Fe(III) en los tetraédricos.
- Estructuras de espinela mixta, en la que ambos cationes se distribuyen aleatoriamente en sitios tetraédricos y octaédricos.

Las ferritas de espinela (MFe_2O_4) están generando un interés cada vez mayor, y se han analizado y demostrado su aptitud para un gran número de aplicaciones, entre las que se encuentra la fotocatalisis, para el tratamiento de aguas residuales. Esto se debe a que poseen un band gap estrecho (1,1-2,3 eV), no son tóxicas, son estables tanto térmica como químicamente y su coste es bajo [65, 66].

En resumen, teniendo en cuenta lo comentado tanto para la oxidación anódica como para la fotocatalisis heterogénea, cuya unión conforma la oxidación fotoelectroquímica, resulta innegable la necesidad de investigar y desarrollar nuevos materiales por dos motivos principales: uno es la de encontrar alternativas a los electrodos BDD que permitan lograr resultados similares a este, ya que aunque se considera de los más prometedores, su elevado precio y difícil escalado hace que se limite su aplicación industrial; por otra parte, en cuanto a la catálisis heterogénea, se trata de combinar un ánodo que actúe también como fotocatalizador y que sea activo en el rango de la luz visible, ya que así pasaríamos a aprovechar casi un 50% de la energía solar disponible.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el fin de simplificar la metodología seguida y facilitar su comprensión, se va a dividir el presente apartado en diferentes secciones que se corresponderán, en la medida de lo posible, con el orden llevado a cabo en el laboratorio. En primer lugar, se comentarán los materiales anódicos empleados y el proceso de fabricación para obtenerlos. Posteriormente, se procederá a exponer la preparación de las disoluciones, la configuración del reactor y el procedimiento experimental. Finalmente, se indicarán las técnicas analíticas que se han empleado y los parámetros estudiados y sus cálculos.

Antes de entrar en detalle, en la Tabla 5 se muestra un resumen de los ensayos que se han realizado para la realización del presente trabajo.

Tabla 5. Ensayos realizados.

Ánodo	Aplicación de luz	Intensidad (mA)
A-1 y A-3	Sin luz	200
		400
		600
		800
	Con luz	0
		200
		400
		600
		800
	A-2	Con luz
200		
400		
600		
800		
Sin ánodo	Con luz	0 (Blanco)

4.1 Materiales anódicos empleados

Los tres materiales que se han estudiado parten de un electrodo cerámico de SnO₂ dopado con Sb (98% de SnO₂ y 2% de Sb₂O₃) al cual se le hace un recubrimiento por inmersión posterior con los materiales fotosensibles (dip-coating). Este material cerámico se fabrica empleando SnO₂ y Sb₂O₃ con una pureza igual o superior al 99% como materias primas, siendo la última el material dopante. A partir de estas se hace una mezcla con una relación molar 98/2 de SnO₂ y Sb₂O₃, respectivamente, y se le adiciona polivinilalcohol como ligando en un 0,8% en peso. Esta mezcla se lleva a cabo en un molino de bolas durante una hora bajo una agitación de 230 rpm, utilizando agua como fluido. Así, se logra una suspensión que después se secará en un horno durante 24 horas a una temperatura constante de 110 °C. El polvo seco que se consigue se tamiza y humedece en un 5,2% (kg agua/kg sólido seco), formando así una pasta que posteriormente se prensará en seco mediante una prensa manual uniaxial aplicando una fuerza de 250 kg/cm². De esta forma se obtienen fragmentos de geometría prismática (80 x 20 x 5 mm). Finalmente, las porciones prismáticas se sinterizan en un horno de laboratorio a una temperatura máxima de 1200 °C operando con un calentamiento de 5 °C/minuto partiendo de temperatura ambiente. Se mantiene a la temperatura máxima durante una hora y se somete a un proceso de enfriamiento [63]. Estos electrodos presentan un color azulado característico del óxido de estaño.

- Ánodo A-1: Respecto a la síntesis de la ferrita espinela de cadmio (CdFe₂O₄), esta se realiza mediante la disolución de 15,42 g de Cd(NO₃)₂·4H₂O y 40,40 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O en 50 mL de agua destilada y en un recipiente pyrex agitado magnéticamente. Una vez disueltos los nitratos, se añaden 20,20 g de urea (CO(NH₂)₂). A continuación, se inicia un proceso de combustión en un horno precalentado a 500 °C en el que se mantiene dicha temperatura durante 20 minutos. Pasado ese tiempo, se alcanzan temperaturas aproximadas de 1500 °C. Con el polvo catalítico resultante (ferrita de cadmio) se prepara la suspensión para el recubrimiento por inmersión (dip-coating) mezclándolo con miristato de isopropilo en una relación de 1/99 (% en peso), respectivamente. Esta mezcla pasa por un proceso de molienda en un molino de bolas durante 60 minutos a una velocidad de 260 rpm y, posteriormente, se diluye al 0,6% en ferrita añadiendo más miristato de isopropilo. El proceso de deposición del catalizador en los electrodos cerámicos se lleva a cabo, como se ha comentado, a través del proceso de recubrimiento por inmersión en un aparato que permite controlar las velocidades tanto de inmersión como de emersión. Para finalizar, una vez realizada la deposición, los electrodos se secan en un horno y el catalizador se fija mediante un tratamiento térmico en un horno eléctrico. En este tratamiento se opera con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto hasta alcanzar los 1100 °C [67].

En la Figura 10 se muestra una imagen obtenida por microscopía óptica del electrodo A-1 empleado para la realización de los diferentes ensayos. En esta se observa que la deposición de la ferrita sobre el electrodo cerámico no fue totalmente homogénea ya que se distinguen zonas de un color más intenso que en otras. Además, también se aprecia que el tamaño de partícula del material catalítico es, en su mayoría, menor a una micra.

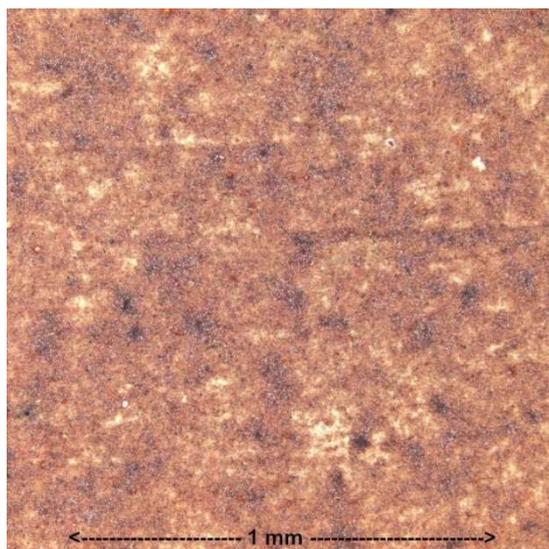


Figura 10. Imagen obtenida por la técnica de microscopía óptica de la superficie del ánodo A-1 [67].

También se ha llevado a cabo la caracterización tanto del polvo catalítico sintetizado como del producto por difracción de rayos X (XRD). Ambos espectros se muestran en la Figura 11 donde se observa que el polvo catalítico consiste en una mezcla de hematita (Fe_2O_3), óxido de cadmio y una fase con un espectro parecido al hidróxido de cadmio. Por otra parte, respecto al electrodo (espectro superior) se observa la presencia de óxido de estaño, ferrita de cadmio y una menor proporción de hematita. Es decir, se determina que la síntesis de la ferrita se completa satisfactoriamente durante el tratamiento comentado anteriormente.

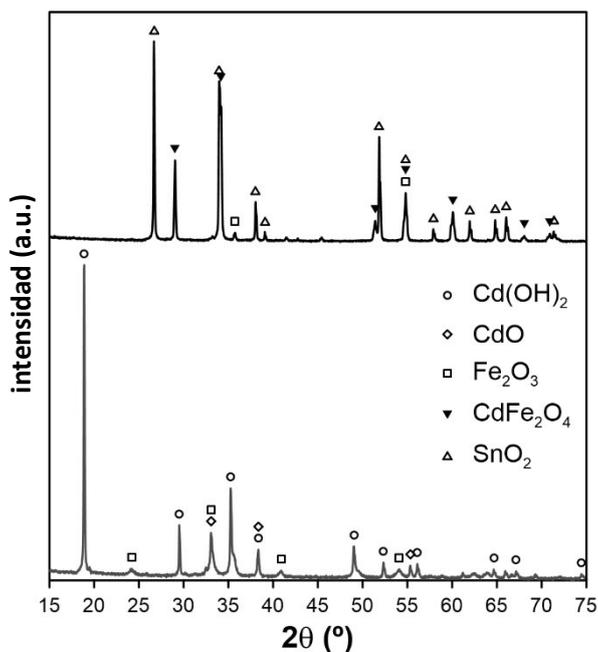


Figura 11. Espectro XRD del polvo catalítico (inferior) y del electrodo A-1 (superior) [67].

- Ánodo A-2: Este ánodo se fabrica mediante el mismo proceso que el comentado para el A-1, ya que el material es idéntico. La única diferencia se encuentra en que este electrodo pasa por un mayor número de ciclos en el proceso de recubrimiento por inmersión, por lo que el electrodo cerámico contiene una mayor cantidad de material catalítico impregnado. Concretamente, es de doble capa, por lo que se realiza dos veces el recubrimiento por inmersión o dip-coating.
- Ánodo A-3: En el caso del ánodo cerámico de tungstato de bismuto (Bi_2WO_6), se emplean como materias primas Bi_2O_3 y un wolframato amónico con un contenido asegurado en WO_3 superior al 85%. Se mezclan 18,64 g de Bi_2O_3 y 10,91 g del wolframato amónico en un mortero en seco, dado que el wolframato amónico es soluble en agua e impide la mezcla en vía húmeda en un molino de bolas. Una vez realizado el mezclado, la mezcla resultante pasa por dos procesos de calcinación de 4 horas a 700 °C intercalados por una etapa de molturación en seco. Se forma así un polvo amarillento con una elevada proporción en el material catalítico deseado (Bi_2WO_6) que se empleará para la preparación de la suspensión. Dicha suspensión se prepara mezclando 49,7 g de miristato de isopropilo y 0,3 g del polvo catalítico producido. Finalmente se lleva a cabo el recubrimiento de los electrodos cerámicos, fijándose el Bi_2WO_6 al electrodo a una temperatura de 1000 °C.

El electrodo A-3 también se ha caracterizado a través de diferentes técnicas. En la Figura 12 se muestran las imágenes de microscopía óptica. A partir de estas se puede asegurar que el catalizador se ha depositado sobre el electrodo cerámico, aunque el color amarillo claro del tungstato de bismuto hace que sólo sea más visible cuando se forman aglomerados. Además, también se observa una tendencia del material catalítico a acumularse en las grietas.

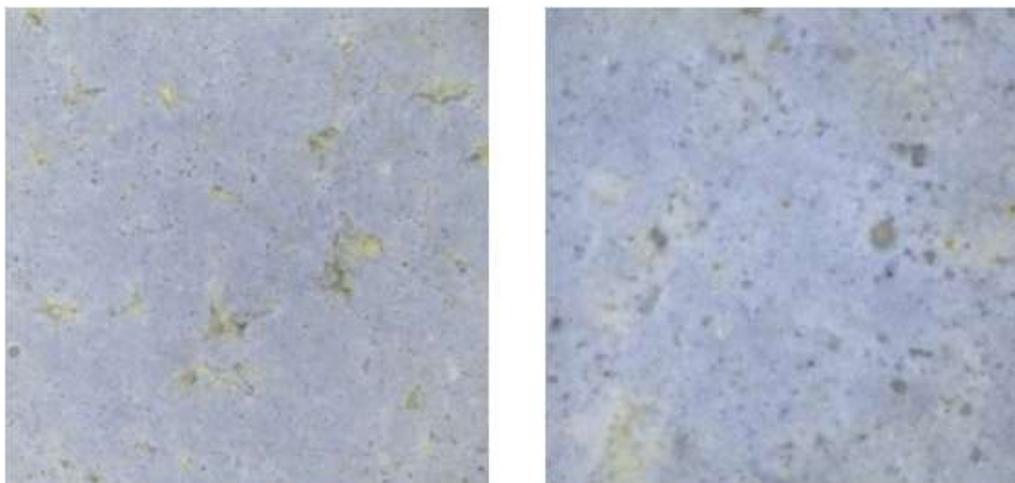


Figura 12. Imágenes de microscopía óptica del electrodo A-3 a dos aumentos.
A la izquierda: x10; A la derecha: x50.

También se ha realizado un análisis por espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDX). El espectro se muestra en la Figura 13 y en este se detectan las señales correspondientes al bismuto (Bi) y wolframio (W), lo que indica que el catalizador se encuentra presente en la superficie del electrodo. Además, también se aprecia una señal del estaño (Sn) que se corresponde con el electrodo cerámico de SnO₂.

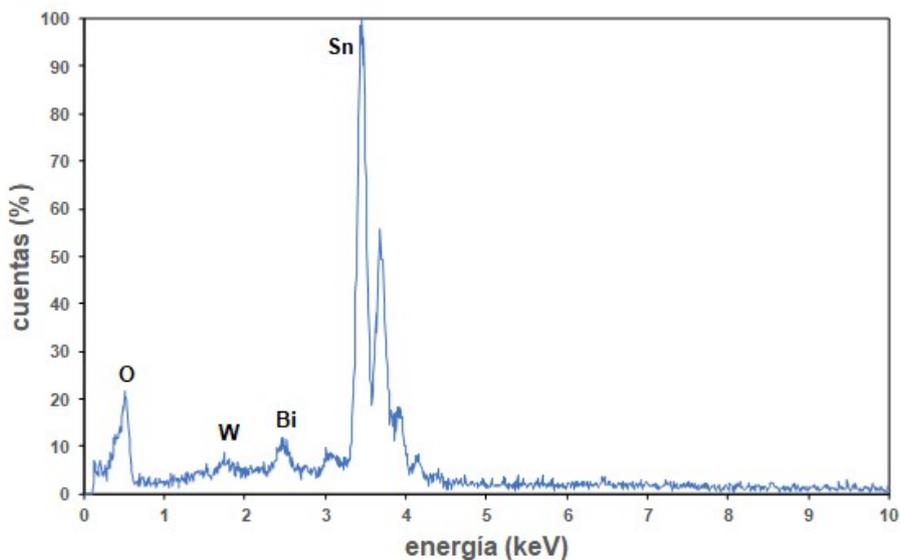


Figura 13. Espectro EDX de la superficie del ánodo A-3.

4.2 Preparación de las disoluciones

Las disoluciones preparadas para la realización de los ensayos consisten en 100 ppm (mg/L) de norfloxacin y 2 g/L de sulfato sódico (Na₂SO₄) como electrolito soporte. No obstante, en primer lugar, se realiza una disolución inicial de norfloxacin de 1600 ppm a partir de la cual se preparan dichas disoluciones de trabajo.

Las etapas para llevar a cabo la disolución inicial son las siguientes:

- 1) Se toman 2 pastillas que contienen 400 mg de norfloxacin (las pastillas empeladas en el presente trabajo son las pertenecientes al laboratorio farmacéutico Cinfa) y se machacan con ayuda de un mortero. Es importante evitar que parte del polvo generado se escape.
- 2) Una vez realizado el paso anterior, se traslada el polvo a un vaso de precipitados de 500 mL y se asegurará que no quedan restos en el mortero realizando varias lavadas con agua destilada.
- 3) Se llena el vaso de precipitados hasta un volumen aproximado de 300 mL y se lleva la disolución hasta un valor de pH próximo a 3,5 para asegurar su solubilidad. Esto es debido a que el pKa del norfloxacin, como se puede comprobar en la Tabla 2, es de 3,4. Para bajar el pH se emplea ácido sulfúrico 0,1 M.

- 4) Se mantiene la disolución en agitación durante una hora, comprobando continuamente que el valor del pH no sufre modificaciones significativas. En el caso que se produzca un ascenso, se deberá añadir más ácido para volver al valor deseado.
- 5) Se procede a un proceso de filtrado de la disolución para separar la fase líquida que contiene el norfloxacin de la fase sólida correspondiente a los excipientes de la pastilla. Se deben realizar varias lavadas del vaso de precipitados para garantizar que no se pierde norfloxacin.
- 6) Se lleva la disolución a un matraz aforado de 500 mL y se enrasa con agua destilada.
- 7) Se comprueba, a partir de la medida de la absorbancia de una muestra diluida de la disolución preparada y de la curva de calibrado, la concentración exacta de la disolución inicial. El valor teórico debe ser de 1600 ppm, pero debido a pequeñas pérdidas durante alguna de las etapas anteriores, es probable que el valor sea ligeramente inferior.

Para la realización de las disoluciones de trabajo, se seguirá el siguiente procedimiento:

- 1) Se pipetea la cantidad de líquido de disolución inicial correspondiente, teniendo en cuenta la concentración de esta disolución (100 ppm), la concentración de la disolución inicial de partida y que el volumen del reactor es de 250 mL.
- 2) Para el sulfato sódico, se pesa 0,5 g en una balanza analítica (Figura 14) para tener así una concentración en el reactor de 250 mL de 2 g/L. Se disuelve esta cantidad en agua destilada.



Figura 14. Balanza de precisión empleada.

- 3) Se vierte la cantidad pipeteada en el paso 1) y el sulfato sódico disuelto en un matraz aforado de 250 mL y se enrasa con agua destilada, así se obtiene la disolución objeto de estudio (100 ppm NOR y 2 g/L Na_2SO_4).

4.3 Descripción del reactor y acondicionamiento

El reactor foto-electroquímico consiste en un vaso de precipitados pyrex de 250 mL. En este se introduce la disolución objeto de estudio, los electrodos y un imán encargado de mantener en agitación la disolución durante la totalidad del ensayo. También se precisa de un termómetro de laboratorio para controlar la temperatura del reactor y de una lámpara para irradiar luz en el rango del espectro visible. La lámpara empleada es de vapor de mercurio de alta precisión modelo HPL-N de 250W.

La temperatura se debe mantener por debajo de los 30 °C para evitar pérdidas de disolución por evaporación que causaría la concentración de la disolución. Para su control, como acción preventiva se ha encontrado óptimo el uso de un baño de agua al que se le añaden termos de frío. De esta forma se producirá una transferencia de calor del propio reactor a la masa de agua que lo rodea.

También se hará un control tanto del pH inicial como del pH en tiempos intermedios del ensayo. Esto se hace dado que a pH superior a 5, el pico de absorbancia del norfloxacin sufre un desplazamiento en su longitud de onda. Por ello, y dado que la curva de calibrado se ha obtenido en medio ácido, se deberá ajustar el pH inicial a un valor próximo a 4, empleando ácido sulfúrico 0,1 M. Las medidas de pH se realizarán mediante un pH-metro Crison Basic 20.

Antes de la puesta en marcha del ensayo, se han de comprobar las conexiones entre la fuente de alimentación, los equipos utilizados para la medida de la intensidad real y potencial de electrodo, y los electrodos (cátodo y ánodo). En la Figura 15 se muestra un esquema del conjunto del montaje experimental con las conexiones.

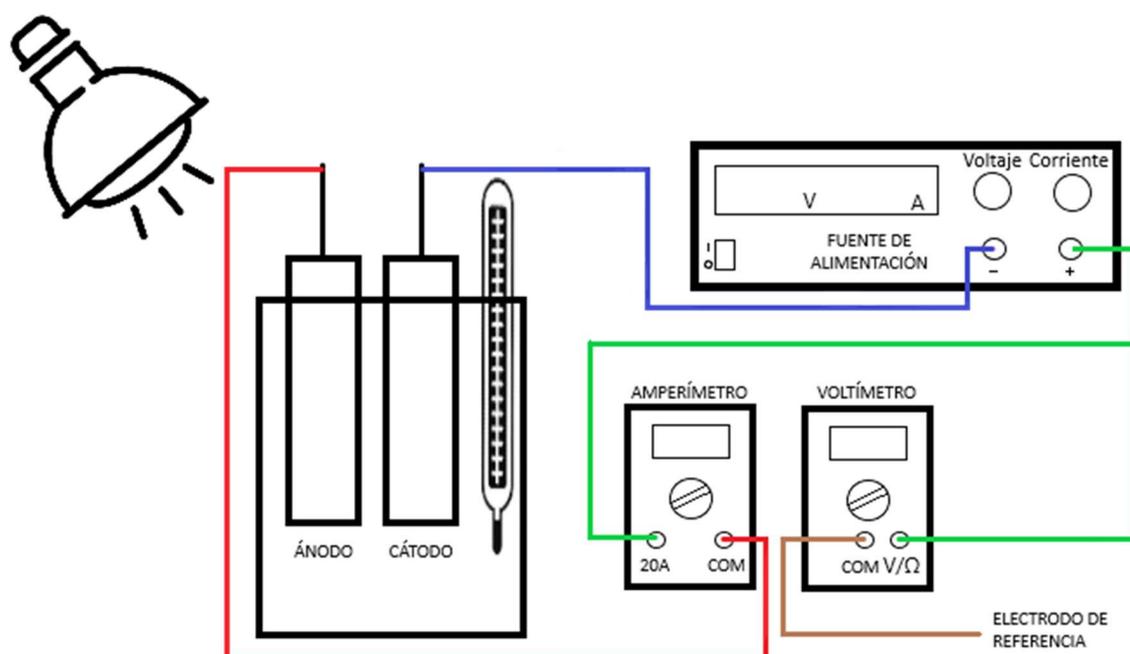


Figura 15. Esquema del montaje experimental y conexiones.

El cátodo consiste en una lámina de acero inoxidable y va conectada al polo negativo de la fuente de alimentación. El ánodo variará entre los tres disponibles, descritos anteriormente, y se conecta al polo positivo. También se emplea un electrodo de referencia Ag/AgCl que se introducirá tras cada muestra cerca del ánodo, sin tocarlo, para medir el potencial de dicho electrodo. Mediante una fuente de alimentación se ajustará la intensidad del experimento, que variará entre los 200, 400, 600 y 800 mA.

A continuación, en las siguientes figuras se muestra el montaje real, con y sin irradiación. En este último se puede apreciar las bolsas de hielo que se emplean para el control de la temperatura.

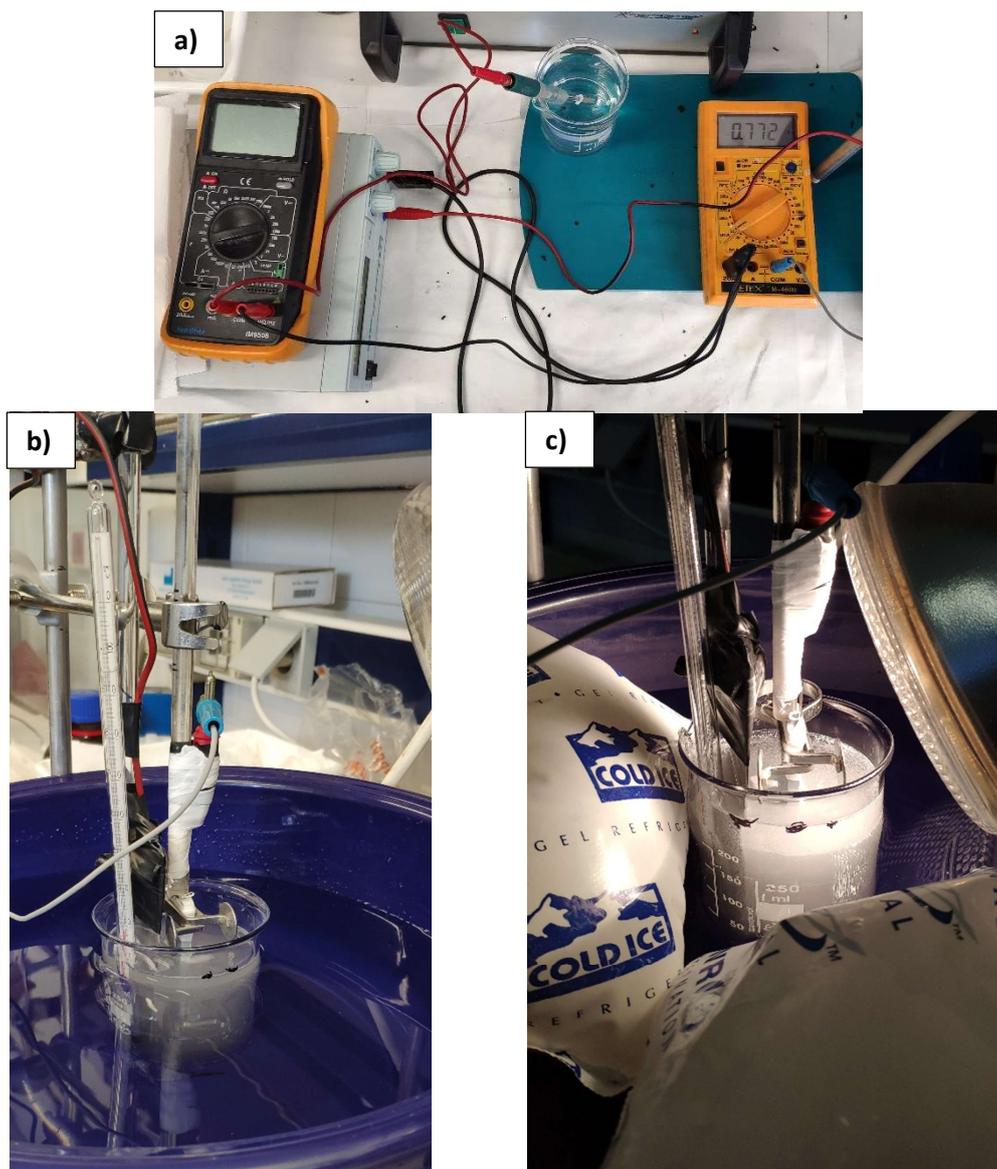


Figura 16. a) Fuente de alimentación y equipos de medida de intensidad y potencial de electrodo. b) Montaje experimental reactor sin luz. c) Montaje experimental reactor con luz.

4.4 Procedimiento experimental

Dado que se trabaja en modo galvanostático, una vez conectada la fuente de alimentación, se ajusta y se fija la intensidad a un valor constante (200, 400, 600 o 800 mA), mientras que el valor de potencial de celda, que variará con el tiempo, se registra.

Previo a la puesta en marcha de la experiencia se toma una muestra inicial, que se corresponde a la muestra a tiempo cero. A partir de este instante se toman muestras cada 15 minutos durante los primeros 60 minutos de ensayo, momento en cual pasan a tomarse cada 30 minutos hasta alcanzar el tiempo final del ensayo, que es de 240 minutos. Las muestras consisten en alícuotas de 2 mL tomadas del reactor que se introducen en unos botes de plástico referenciados junto con 8 mL de agua destilada. Es decir, se diluye la concentración de norfloxacin cinco veces para que la absorbancia esté dentro del rango de la recta de calibrado, ya que esta pierde su linealidad a partir de una concentración de 20 ppm (Figura 18).

Durante el experimento, también se hace un seguimiento en cada toma de muestra del potencial de electrodo (ánodo), de la intensidad real que circula a través de las conexiones, del potencial de celda, de la temperatura, del nivel de disolución en el reactor y del pH de las muestras. Este seguimiento y control se realiza para garantizar que las condiciones son idénticas en cada ensayo y que los resultados obtenidos puedan ser comparados.

4.5 Técnicas analíticas

Al finalizar cada ensayo, las muestras se analizan mediante dos técnicas: espectroscopía UV/Vis para determinar de forma cuantitativa la concentración de NOR, y también mediante una oxidación catalítica por combustión para determinar el carbono orgánico total.

4.5.1 Determinación de la concentración de norfloxacin mediante espectroscopía UV/Vis

La espectroscopía es una técnica que se basa en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Se produce así un proceso de absorción de la radiación incidente (que en el caso del ultravioleta-visible posee una longitud de onda comprendida entre 160 y 780 nm) por una molécula, provocando la excitación de un electrón. Esta excitación se manifiesta en el espectro de absorbancia como un pico que se puede relacionar con algunos de los grupos funcionales presentes en la molécula.

Aunque esta técnica da poca información acerca de la estructura, sí permite determinar los grupos funcionales existentes del compuesto y realizar una determinación cuantitativa de la concentración del compuesto orgánico.

En el laboratorio se cuenta con un espectrofotómetro como el que se muestra en la Figura 17 que posee dos lámparas: una de wolframio para el rango visible y una de deuterio para el ultravioleta. Para su uso se precisa de un software en el que se carga el método deseado y de dos cubetas de cuarzo. En una de estas cubetas se introduce el blanco y en la otra la muestra a analizar. El rango de medida empleado va desde la longitud de onda de 190 nm hasta 500 nm, como se puede apreciar en la Figura 18.



Figura 17. Espectrofotómetro ThermoSpectronic UNICAM UV/Vis UV4.

Para poder determinar de forma cuantitativa la concentración de norfloxacin de cada muestra, se requiere de la obtención de la recta de calibrado. Con tal fin se realizan unos patrones a partir de norfloxacin de pureza analítica (pureza mayor o igual al 98%) de concentraciones comprendidas entre 1 ppm y 20 ppm.

En la Figura 18 se puede comprobar un ejemplo del espectro de absorción para el patrón de 15 ppm.

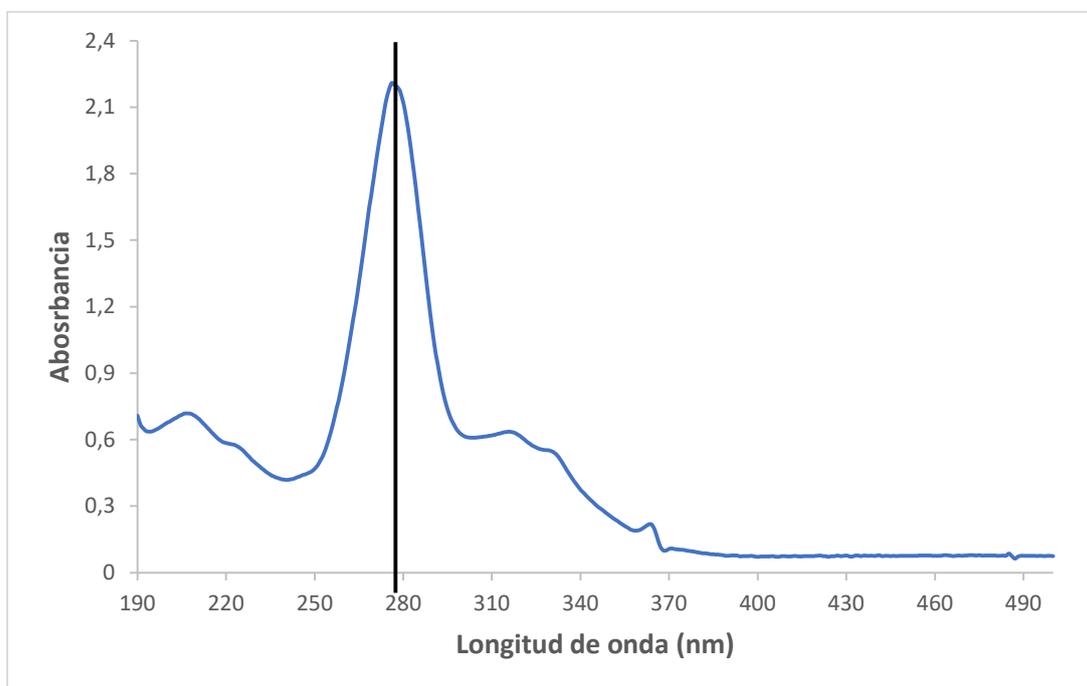


Figura 18. Espectro de absorción del patrón de 15 ppm de norfloxacin.

A la vista de la figura anterior, se pueden apreciar tres picos característicos del compuesto a las longitudes de onda de 207, 277 y 316 nm. No obstante, el pico significativamente notable respecto al resto es el de longitud de onda de 277 nm. Así pues, la longitud de onda a la que la absorción de norfloxacin es máxima y a la que se tomarán los valores de absorbancia para determinar la concentración es de 277 nm.

La concentración se puede determinar a partir de la absorbancia debido a la relación lineal que existe entre ambos parámetros y que viene determinada por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (\text{Ec.8})$$

Donde A es la absorbancia; ε hace referencia a la absorptividad molar ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); b es la longitud atravesada por el haz de luz o ancho de la cubeta (cm); y C es la concentración (mol/L).

Representando la absorbancia de los diferentes patrones a dicha longitud de onda respecto a la concentración del correspondiente patrón, se obtiene la curva de calibrado (Figura 19).

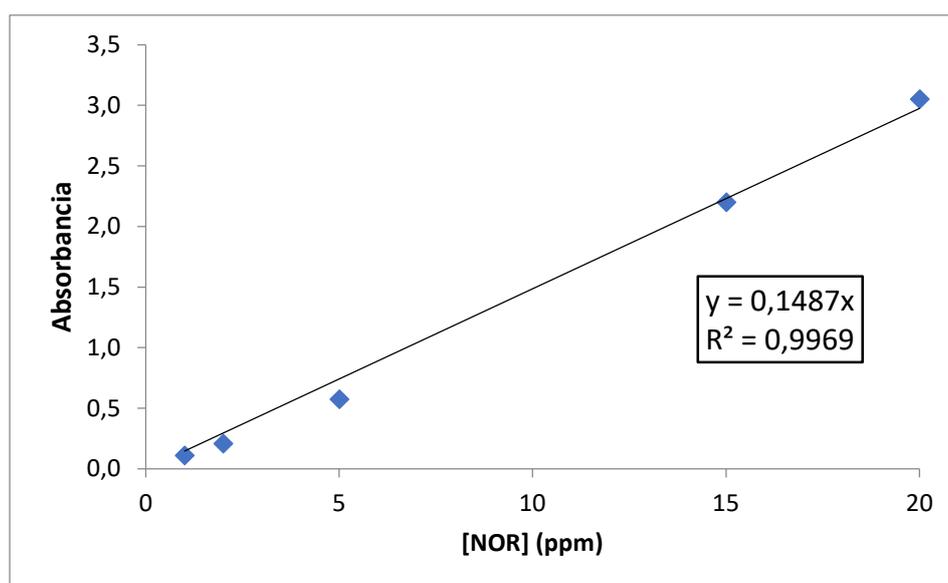


Figura 19. Curva de calibrado de norfloxacin a la longitud de onda de 277 nm.

Como se observa en la figura anterior, para el rango de concentraciones en el que se ha realizado la recta de calibrado se obtiene una relación lineal, con un buen coeficiente de correlación de 0,9969.

Conociendo la absorbancia a partir del espectrofotómetro UV/Vis, la ecuación de la recta de la curva de calibrado (Figura 19), y también teniendo presente que se han diluido las muestra cinco veces, se puede calcular la concentración de norfloxacin mediante la siguiente expresión:

$$[NOR]_i = 5 \cdot (A_i / 0,1487) \quad (\text{Ec.9})$$

Donde $[NOR]$ es la concentración de norfloxacin en ppm; A es la absorbancia a la longitud de onda de 277 nm; y el subíndice i hace referencia al tiempo de muestra.

4.5.2 Determinación del carbono orgánico total (COT)

El objetivo principal de los procesos de oxidación avanzada es la mineralización completa del contaminante, es decir, la transformación de este en CO_2 y H_2O . El interés de evaluar la mineralización radica en el hecho de que, mediante la degradación, se puede comprobar que se produce la rotura de la molécula del contaminante, pero no se puede asegurar que no existan subproductos generados. Además, como es conocido, estos subproductos pueden ser incluso más perjudiciales que el contaminante inicial. Por ello, a través de la mineralización, se puede corroborar que el contaminante tratado se elimina por completo.

Para poder calcular el porcentaje de mineralización se cuantifica el carbono orgánico total (COT o TOC en inglés) en un equipo analizador que lleva a cabo una oxidación catalítica por combustión a 680 °C. El equipo que se dispone en el laboratorio se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Analizador de carbono orgánico total Shimadzu serie TOC-L.

4.6 Determinación de los parámetros de interés

Los parámetros seleccionados para el análisis de los ensayos son: el porcentaje de degradación, el porcentaje de mineralización y el rendimiento eléctrico.

En este apartado se presentarán cada uno de ellos y las ecuaciones a partir de las cuales es posible determinarlos de forma cuantitativa.

4.6.1 Porcentaje de degradación

El porcentaje de degradación permite cuantificar la cantidad de norfloxacin que se ha eliminado durante cada instante del ensayo. Es importante indicar que con la degradación no se puede determinar si se ha eliminado completamente el contaminante, únicamente si los radicales hidroxilo generados durante el proceso de oxidación han sido capaces de romper la molécula de contaminante.

Este parámetro se calcula a partir de la concentración de norfloxacin de cada una de las muestras extraídas durante el ensayo como:

$$\%DEG_i = \left(\frac{[NOR]_0 - [NOR]_i}{[NOR]_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec.10})$$

Donde el subíndice 0 hace referencia a la muestra extraída a tiempo inicial.

4.6.2 Porcentaje de mineralización

Este es el parámetro más importante ya que, como se ha comentado en varias ocasiones, la mineralización es el objetivo principal de los métodos electroquímicos. Indicará, pues, si se logra la eliminación y transformación del contaminante en dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O).

Se obtiene mediante los valores de concentración de carbono orgánico total ([COT]) medidos por el equipo analizador mostrado en la Figura 19 y la ecuación es la siguiente:

$$\%MIN_i = \left(\frac{[COT]_0 - [COT]_i}{[COT]_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec.11})$$

4.6.3 Rendimiento eléctrico de mineralización

El rendimiento eléctrico o eficiencia de corriente de mineralización está relacionado con el consumo eléctrico y se define como la energía eléctrica destinada a la reacción deseada de mineralización respecto a la total aplicada. Permite conocer, pues, si existen reacciones secundarias o parásitas que consuman energía eléctrica. Además, este parámetro también se tiene en cuenta para comparar con otras tecnologías. Se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Phi_{COTi}(\%) = \left(n \cdot F \cdot V \cdot ([COT]_0 - [COT]_i) / 7,2 \cdot 10^5 \cdot m \cdot I \cdot t \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec.12})$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en el proceso de mineralización; F es la constante de Faraday ($96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$); V es el volumen de reactor en L (0,25 L en todos los ensayos); m es el número de átomos de carbono en la molécula de norfloxacin (16); I es la corriente aplicada en A; y t es el tiempo.

En el proceso de mineralización del norfloxacin, se considera que el número de electrones intercambiados es de 66, como se puede observar en la reacción de mineralización, que transcurre según la (Ec.13).



5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este apartado se van a exponer y analizar todos los resultados obtenidos de cada uno de los ensayos realizados (Tabla 5). En primer lugar, se va a comprobar que los distintos ánodos empleados son fotoactivos. Una vez constatada la fotoactividad, se analizará individualmente cada uno de estos ánodos para observar las condiciones a las que se obtienen los resultados óptimos. Finalmente, se compararán entre ellos mismos con el objetivo de identificar el ánodo y las condiciones de operación que permiten obtener los mejores resultados.

En la comparación mencionada, se va a analizar la influencia en la cantidad de material fotoactivo del recubrimiento (entre A-1 y A-2); el comportamiento de los ánodos A-1 y A-3 en las mejores condiciones determinadas en sus estudios individuales; y también se van a comparar estos electrodos con uno BDD y uno cerámico basado en óxido de estaño dopado con antimonio que ya se ha descrito en el capítulo anterior. Para estos dos últimos electrodos, dado que son materiales no fotoactivos, se presentan únicamente los datos sin luz. De esta forma, no solo se compararán entre los materiales ensayados en el presente TFM, sino también entre otros de actual interés, teniendo así una visión más amplia en cuanto a la actuación de estos en la eliminación del norfloxacin y cumpliendo, también, el objetivo último de determinar si los materiales anódicos A-1 y A-3 suponen una alternativa al BDD.

El ánodo A-2 no se ha analizado de forma individual, tal y como se ha realizado con los ánodos A-1 y A-3, dado que únicamente se llevaron a cabo ensayos en condiciones de aplicación de radiación lumínica y los resultados obtenidos fueron muy similares a los del ánodo A-1, por lo que se terminó descartando. No obstante, este ánodo sí estará presente cuando se compare con el A-1 para estudiar el efecto de la cantidad de material fotoactivo en el recubrimiento.

A modo de recordatorio cabe destacar que el ánodo A-1 consiste en la ferrita de cadmio (CdFe_2O_4), el ánodo A-2 presenta el mismo material fotoactivo que A-1 pero en mayor cantidad, y el material fotoactivo del recubrimiento del ánodo A-3 se trata del tungstato de bismuto (Bi_2WO_6). Por otra parte, en todos los ensayos se han empleado disoluciones de 100 ppm (mg/L) de norfloxacin y 2 g/L de sulfato sódico.

5.1 Estudio de la fotoactividad de los ánodos

Como se ha indicado anteriormente, el primer paso es comprobar que los materiales empleados para la realización de este TFM son fotoactivos. Para ello, se realiza un ensayo al que se le denomina "blanco", el cual consiste en llevar a cabo una experiencia sin circulación de corriente eléctrica, sin electrodos y con aplicación de luz, y otro ensayo en las mismas condiciones que el anterior, pero en presencia del cátodo y ánodo.

En las Figuras 21 y 22 se muestran, respectivamente, tanto la evolución en la degradación como en la mineralización para el blanco sin electrodos y para el blanco en presencia de los electrodos A-1 y A-3. No se han presentado los resultados del electrodo A-2 en el estudio de la fotoactividad ya que los resultados eran prácticamente idénticos a los que se pueden visualizar para el electrodo A-1.

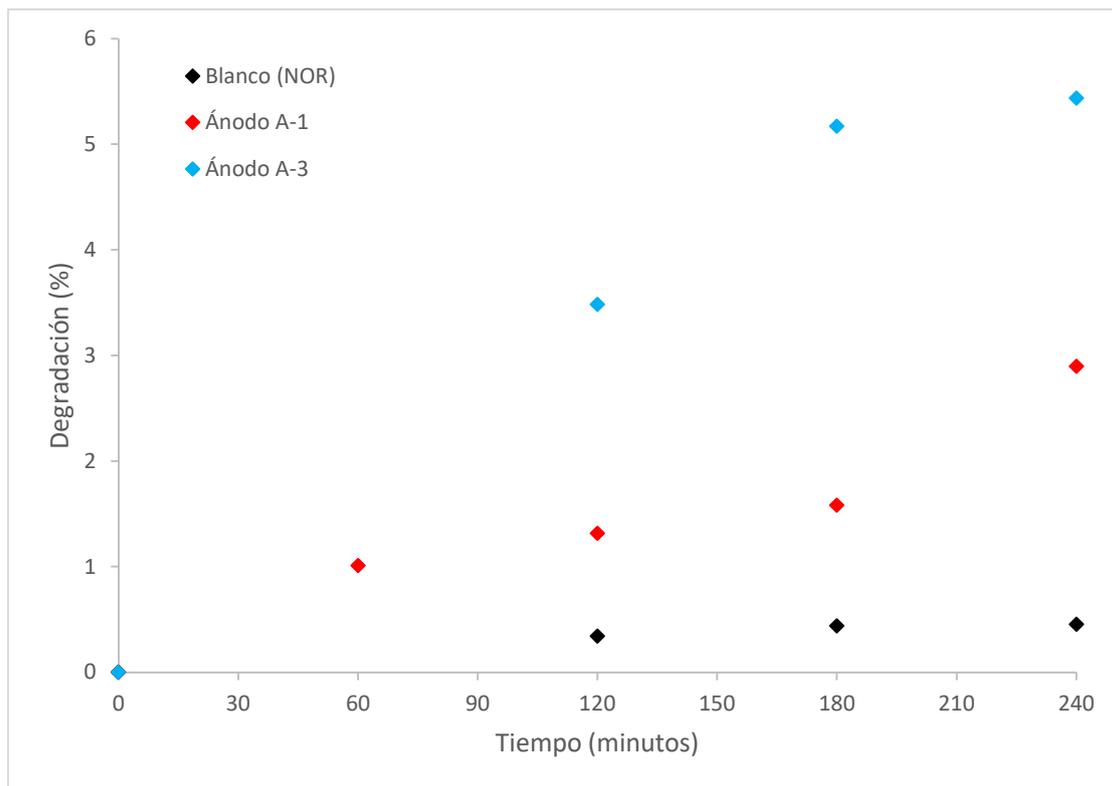


Figura 21. Evolución de la degradación en ausencia de corriente aplicada para el estudio de la fotoactividad.

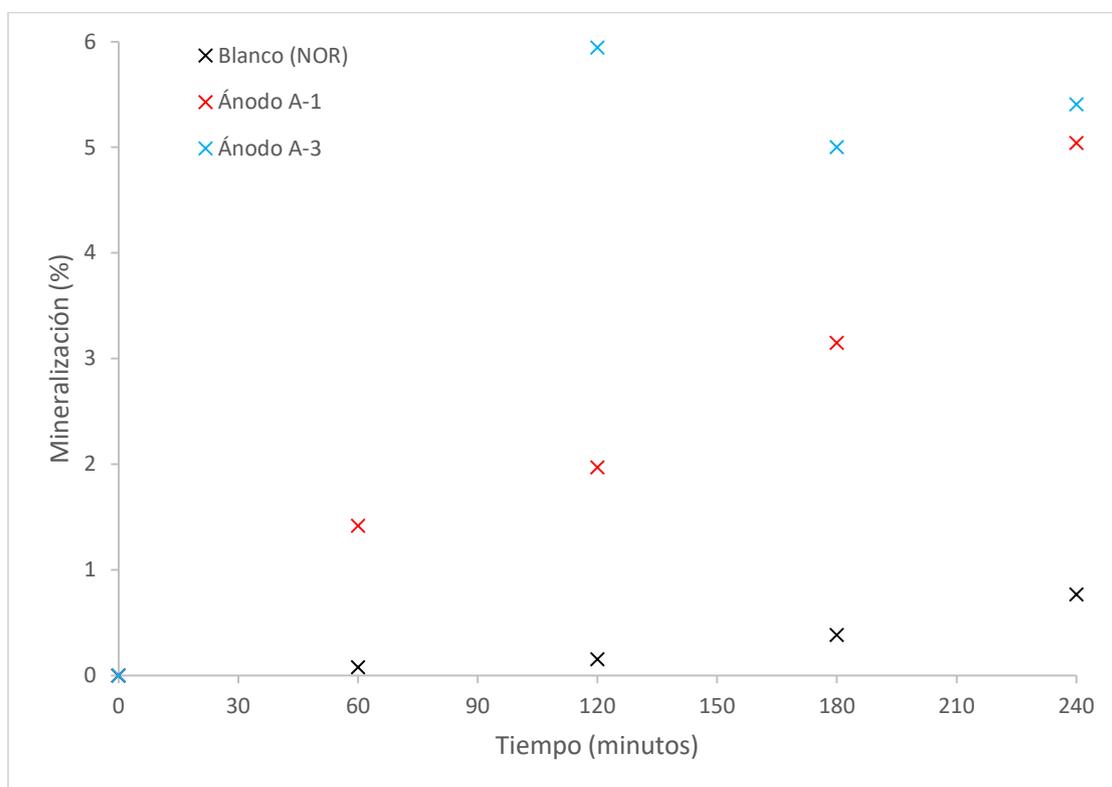


Figura 22. Evolución de la mineralización en ausencia de corriente aplicada para el estudio de la fotoactividad.

A la vista de las figuras anteriores se observa cómo en el ensayo de blanco sin presencia de ánodos tanto la degradación como la mineralización son prácticamente nulas, especialmente la primera. Es decir, como cabía esperar, la simple aplicación de luz no es suficiente para producir la ruptura y eliminación del norfloxacino, y por tanto esta molécula no es fotosensible.

En contraste con esto, al estar presentes los ánodos A-1 y A-3, sí se observa una mayor evolución en ambos parámetros respecto al blanco, especialmente para el ánodo A-3, que logra unas degradaciones superiores al 5% y una mineralización, que se mantiene prácticamente constante durante todo el ensayo, con valores cercanos al 6%. El hecho de que el ánodo A-3 permita obtener mejores resultados que el ánodo A-1 puede ser un indicio de que el tungstato de bismuto presenta una menor band gap que la ferrita de cadmio.

Dado que mediante los tres electrodos se obtiene una mayor degradación y mineralización respecto al blanco, se puede concluir con seguridad que los ánodos son fotoactivos y que son aptos, pues, para llevar a cabo el estudio de la oxidación fotoelectroquímica del NOR mediante ellos.

5.2 Resultados para el ánodo A-1

5.2.1 Efecto de la intensidad en ausencia de luz

En primer lugar, se va a analizar la evolución de la degradación del NOR en ausencia de luz. En la Figura 23 se muestra una representación gráfica de los resultados obtenidos para las cuatro intensidades de estudio.

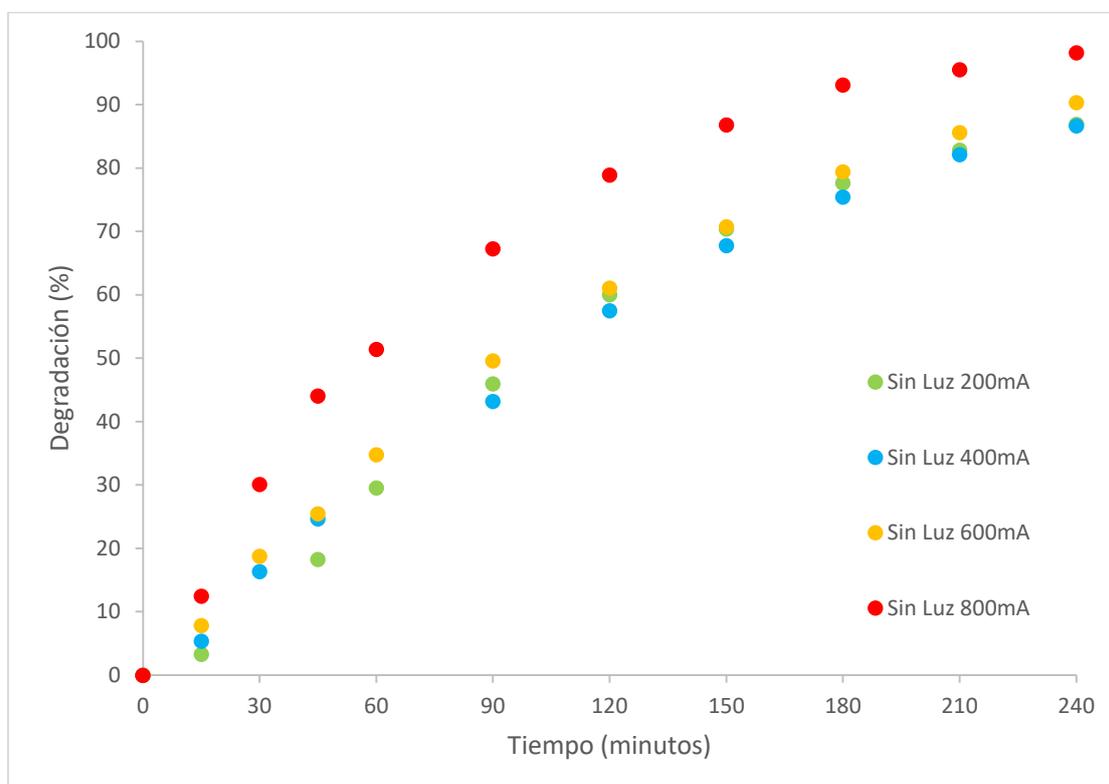


Figura 23. Evolución de la degradación del NOR con el tiempo en ausencia de luz para el ánodo A-1.

Teóricamente, cabe esperar que un aumento de la intensidad conlleve una mayor velocidad en la degradación de norfloxacin. Es decir, que a menores tiempos de ensayo el valor del porcentaje de degradación sea más elevado respecto a una intensidad menor, ya que la generación de radicales OH^{*} sería, en principio, mayor.

En la figura anterior se observa que entre las intensidades comprendidas entre 200 y 400 mA no existe una diferencia significativa en cuanto a la degradación se refiere, aunque a la intensidad de 600 mA sí se obtienen valores siempre ligeramente superiores respecto a las otras dos intensidades menores. Sin embargo, a la intensidad de 800 mA se obtienen unos resultados notablemente superiores en la totalidad del ensayo y llegando a alcanzar un valor de degradación de prácticamente el 100%. A tiempo final de ensayo (240 minutos) se comprueba que la degradación obtenida para las distintas intensidades es buena, siempre superiores al 80%.

A partir de la concentración de norfloxacin no solo se puede calcular la degradación, sino que también permite realizar un estudio cinético y calcular así la constante cinética aparente de la reacción de oxidación del NOR. Para ello, se debe tener en cuenta que para este tipo de ánodos no activos y en condiciones de agitación la etapa limitante, y por tanto la que controlará la velocidad de reacción, no es la generación de radicales OH^{*} ni la transferencia de materia, sino la propia reacción de oxidación del contaminante mediante los radicales OH^{*} [63]. En la (Ec.14) se presenta la expresión de la velocidad de reacción considerando esta etapa como limitante, y la (Ec.15) es una simplificación de la misma.

$$r_{NOR}(mol \cdot s^{-1}) = V \cdot \frac{d[NOR]}{dt} = -k_{NOR} \cdot [OH^*] \cdot [NOR] \quad (Ec.14)$$

$$\frac{d[NOR]}{dt} = -k'_{NOR} \cdot [NOR] \quad (Ec.15)$$

Siendo k'_{NOR} la constante cinética aparente resultante de multiplicar la constante cinética k_{NOR} por la concentración de radicales hidroxilo, considerada constante a una intensidad dada, y de dividir entre el volumen del reactor, también constante. Además, de la (Ec.15) se infiere que el sistema sigue una cinética de pseudo-primer orden.

Si se integra la (Ec.15), se obtiene la (Ec.16), que permite obtener el valor de k'_{NOR} a partir de la representación de los datos experimentales.

$$\ln\left(\frac{[NOR]_i}{[NOR]_0}\right) = -k'_{NOR} \cdot t \quad (Ec.16)$$

Es decir, a partir de la (Ec.16) se obtiene una expresión de la forma $y = m \cdot x$, por lo que la representación del $\ln([NOR]_i/[NOR]_0)$ respecto al tiempo debe resultar en una relación lineal cuya pendiente es la constante cinética aparente de pseudo-primer orden.

A continuación, en la Figura 24 se muestra la representación gráfica para la intensidad de 800 mA donde se aprecia un buen ajuste lineal, por lo que las hipótesis iniciales sobre la etapa limitante son ciertas para este proceso. Remarcar que, aunque se muestre la representación para una única intensidad, este ajuste lineal se ha realizado tanto para el resto de las intensidades como de condiciones y materiales anódicos estudiados.

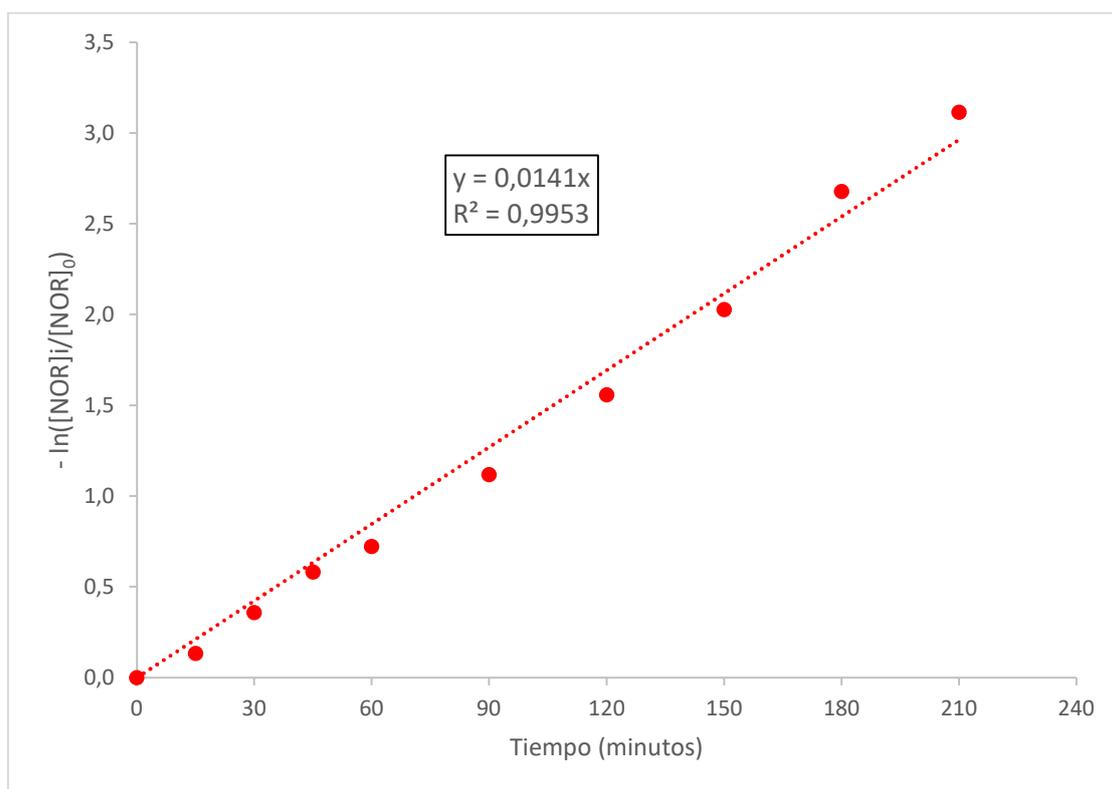


Figura 24. Ajuste para calcular la constante cinética aparente en ausencia de luz a 800 mA para el ánodo A-1.

Así pues, a partir de la pendiente de los ajustes lineales para el resto de las intensidades, se puede determinar la constante cinética aparente de la reacción de degradación del NOR. Estos valores se pueden apreciar en la Tabla 6 para las condiciones de ausencia de luz.

Tabla 6. Constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR en ausencia de luz para el ánodo A-1.

Intensidad (mA)	200	400	600	800
k'_{NOR} (min^{-1})	0,0082	0,0079	0,0086	0,0141

A partir de los valores de la tabla anterior, se justifica la evolución mostrada en la Figura 23. Entre las intensidades de 200 y 600 mA la constante cinética aparente es muy similar, de ahí que no se observe una variación significativa en la degradación. Sin embargo, para la intensidad superior de 800 mA, el valor de la constante cinética casi duplica al obtenido a la intensidad de 400 mA, y esto se refleja en la evolución de la degradación con el tiempo.

Además, conocida k'_{NOR} y la concentración inicial de NOR (100 ppm), se puede despejar de la (Ec.16) la concentración teórica de norfloxacin en cada instante de tiempo, y comparar este valor con el obtenido experimentalmente. Esta comparación entre el ajuste teórico y los datos experimentales se muestra en la Figura 25 para la intensidad de 800 mA.

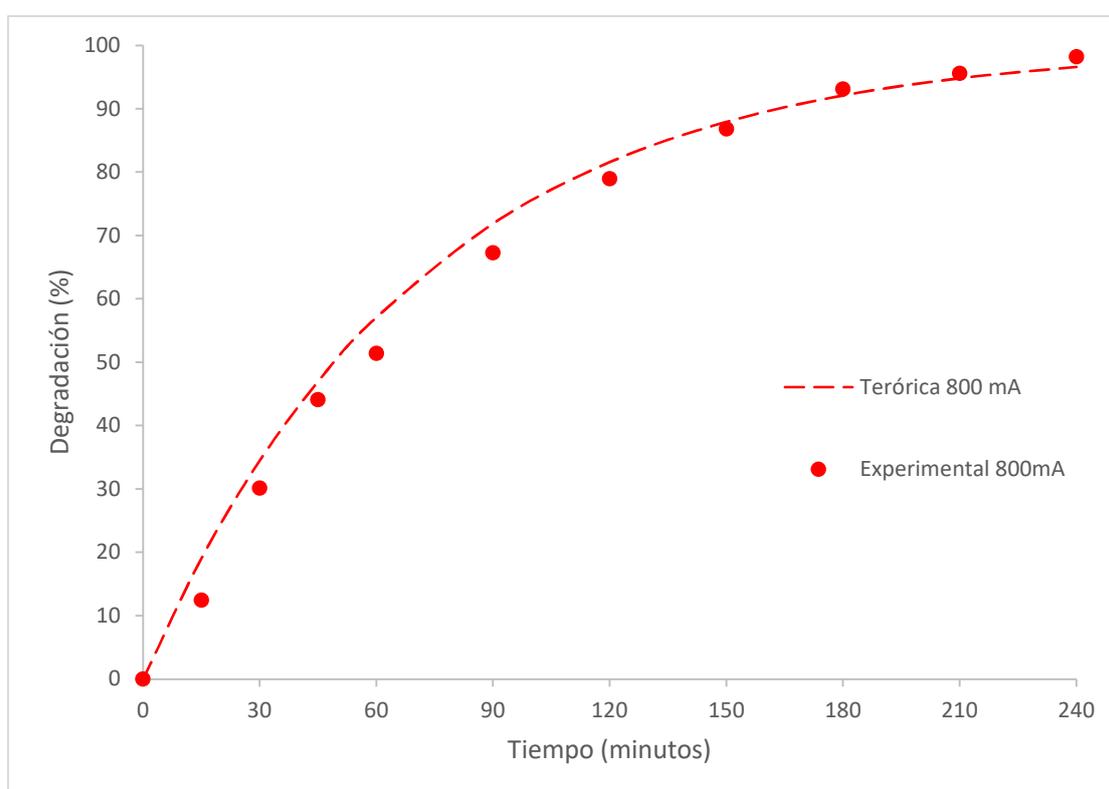


Figura 25. Comparación del ajuste teórico con los resultados experimentales en ausencia de luz a la intensidad de 800 mA para el ánodo A-1.

Tal y como se puede observar en la Figura 25, para las dos intensidades el ajuste teórico es bastante fiel a los datos experimentales. Esto mismo ocurre, aunque no se han representado, para las intensidades de 200 y 400 mA.

Como se ha comentado anteriormente, mediante el estudio de la degradación de NOR únicamente se puede comprobar si se está produciendo la ruptura de la molécula, pero no su eliminación completa. Por lo tanto, con la optimización de este parámetro no es suficiente para solucionar el problema de la presencia del NOR en el agua, ya que se pueden generar subproductos que pueden ser incluso más perjudiciales y tóxicos que el contaminante de partida.

Por ello, el estudio de la mineralización resulta esencial, dado que mediante este parámetro se puede analizar la eliminación completa del norfloxacin por su transformación en CO_2 y agua, que ocurre según la (Ec.13). Para poder analizar la evolución de la mineralización se precisa de la medición de la concentración de carbono orgánico total de la muestra y de la aplicación de la (Ec.11). En la Figura 26 se muestra la evolución de la mineralización del NOR con el tiempo para cada una de las intensidades aplicadas.

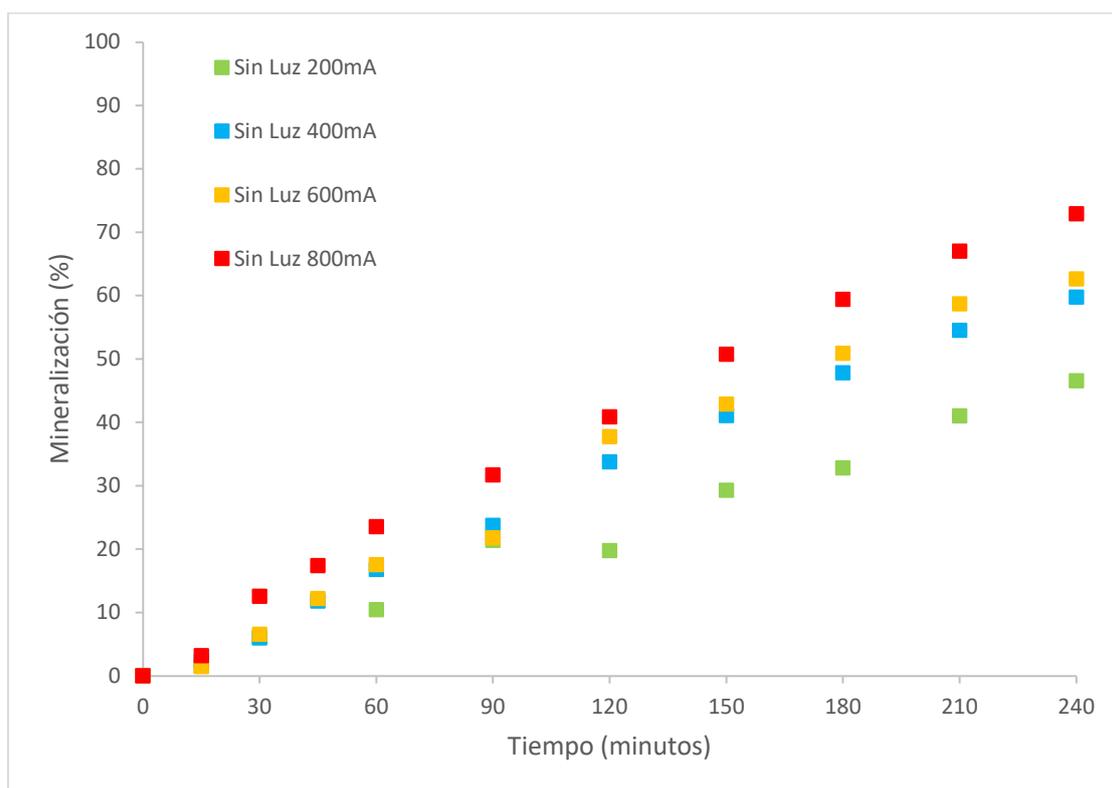


Figura 26. Evolución de la mineralización del NOR con el tiempo en ausencia de luz para el ánodo A-1.

Teóricamente, de la misma forma que para la degradación, la mineralización debe de aumentar con la intensidad aplicada ya que la generación de radicales OH^\bullet es mayor, por lo que no solamente serían capaces de romper la molécula de norfloxacin, sino de eliminarla en su totalidad. Experimentalmente, de la figura anterior se comprueba que, efectivamente, esto es así.

Si se analiza la Figura 26 globalmente, se observa que los porcentajes de mineralización son más bajos que los obtenidos para la degradación. Esto se debe a que la mineralización no tiene en cuenta únicamente la ruptura de la molécula de NOR, sino también la presencia de productos secundarios generados. Además, los procesos involucrados para eliminar el norfloxacin y los subproductos generados son más complejos que la mera degradación y, por lo tanto, más lentos. Finalmente, también se comprueba que la tendencia en la mineralización es lineal, al contrario de la tendencia exponencial que seguía la evolución de la degradación.

Entrando en detalle se puede apreciar que, al contrario que ocurría con la degradación donde los resultados eran similares entre 200, 400 y 600 mA, en la mineralización sí se observa una mayor distinción entre ellos. Además, tal y como cabía esperar, los mejores resultados los ofrece la intensidad de 800 mA, alcanzando a tiempo final una mineralización de entorno el 73%, en comparación con el 47% que se logra a 200 mA.

Finalmente, a partir del COT y conociendo que la mineralización de NOR ocurre según (Ec.13), se puede analizar la evolución del rendimiento eléctrico de mineralización aplicando la (Ec.12). En la Figura 27, mostrada a continuación, se representa este rendimiento frente al tiempo para todas las intensidades aplicadas.

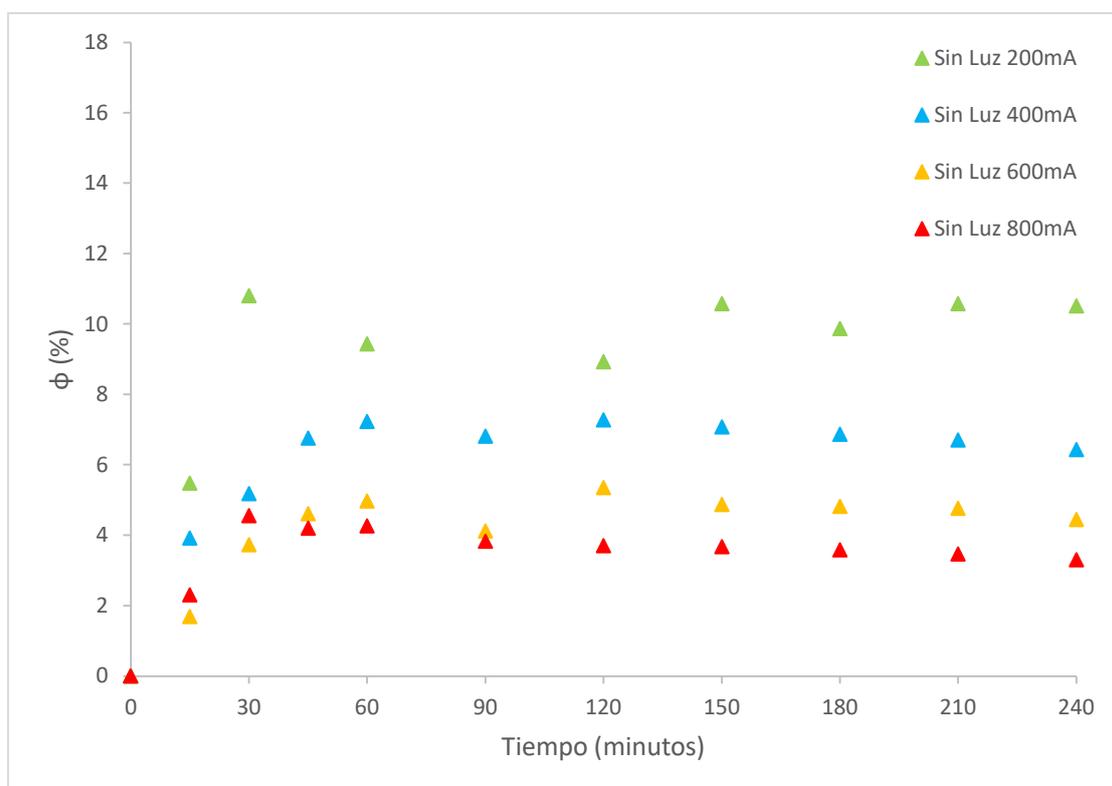
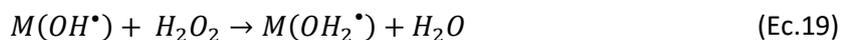
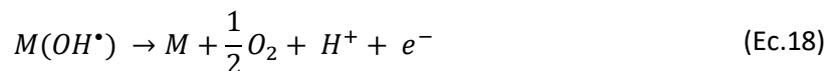
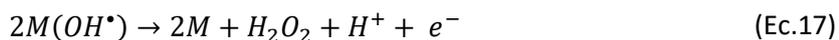


Figura 27. Evolución del rendimiento eléctrico de mineralización del NOR en ausencia de luz para el ánodo A-1.

A la vista de los resultados representados en la figura anterior, se determina que el rendimiento eléctrico de mineralización disminuye conforme aumenta la intensidad aplicada. Esto se debe a que pese que se logra una mayor mineralización del norfloxacin (Figura 26) al aumentar la intensidad, esta no es suficiente para compensar el mayor gasto energético, puesto que a medida que aumenta la intensidad de ensayo adquieren mayor peso una serie de reacciones secundarias o parásitas. Estas reacciones son las de dimerización (Ec.17), transformación de los radicales hidroxilo en oxígeno (Ec.18) y la de descomposición de agua oxigenada (Ec.19) [63]. Además de los factores mencionados, también puede producirse la reacción de los radicales OH^{\bullet} con el electrolito, generando otros radicales, tales como persulfatos, de menor poder de oxidación.



En general, los valores de rendimiento eléctrico de mineralización son muy bajos, menores al 12%, pero son valores que se consideran normales o típicos en la eliminación de compuestos orgánicos emergentes debido a su baja concentración [63]. Además, para las cuatro intensidades, se produce un primer aumento inicial del rendimiento y una posterior estabilización (a veces leve decrecimiento) que se relaciona con el equilibrio entre la generación de subproductos o compuestos intermedios y su mineralización.

Esta tendencia observada se relaciona también con la tendencia lineal que se aprecia en la mineralización (Figura 26) ya que, si el decrecimiento del carbono orgánico total es constante con el incremento de tiempo, el rendimiento eléctrico de mineralización se mantiene constante.

Al final del proceso de oxidación fotoelectroquímica se alcanzan unas eficiencias de corriente de mineralización del 10,5%, 6,4%, 4,4% y 3,3% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente. Es decir, que la aparición de las reacciones parásitas expresadas anteriormente puede llegar a disminuir el rendimiento en más de la mitad.

Para el ánodo A-1 en ausencia de luz se puede concluir que la mejor condición de operación, teniendo en cuenta la degradación y mineralización, se da a la intensidad de 800 mA. A dicha intensidad se logra obtener porcentajes de degradación de prácticamente el 100% y de mineralización del 73%. No obstante, es cierto que teniendo en cuenta el rendimiento eléctrico de mineralización, a esta intensidad este parámetro presenta los valores más bajos, dado que se favorece la aparición de reacciones secundarias o parásitas. Esto implica que, a escala industrial, se deba analizar y decidir si se considera apropiada la aplicación de dicha intensidad o si se debe buscar un punto de compromiso entre el rendimiento eléctrico y los parámetros de degradación y mineralización.

5.2.2 Efecto de la intensidad en presencia de luz

Del mismo modo que para analizar el efecto de la intensidad en ausencia de luz, en este caso se va a comenzar con el estudio de la evolución de la degradación del NOR con el tiempo, que se muestra en la Figura 28:

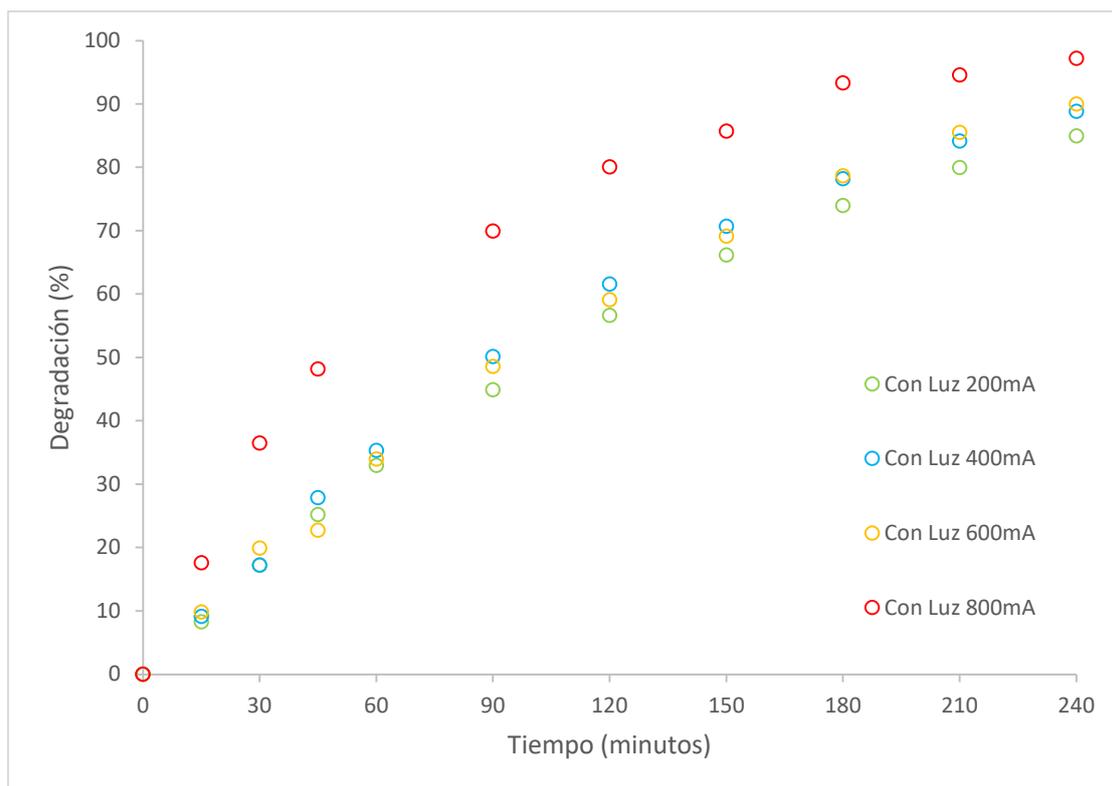


Figura 28. Evolución de la degradación del NOR con el tiempo en presencia de luz para el ánodo A-1.

En la figura anterior se observa la misma tendencia que la observada para los ensayos en ausencia de luz: una evolución muy similar entre las intensidades de 200, 400 y 600 mA, mientras que a la intensidad más elevada de 800 mA los resultados destacan notablemente respecto a las intensidades más bajas. Los porcentajes de degradación finales alcanzados son del 85%, 89%, 90% y 97% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente.

Por otro lado, del mismo modo que se aprecia en ausencia de luz (Figura 23), los datos experimentales siguen una tendencia de tipo exponencial, lo cual indica que la incidencia de radiación no modifica la etapa limitante de la reacción. Esto tiene sentido, puesto que la irradiación genera inestabilidades en la superficie del electrodo, aumentando la cantidad de especies oxidantes que se generan, pero no afecta a la transferencia de materia del contaminante en las proximidades del electrodo.

Se ha procedido, de igual manera, a la determinación de las constantes cinéticas aparentes. Dichos valores se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR en presencia de luz para el ánodo A-1.

Intensidad (mA)	200	400	600	800
$k'_{\text{NOR}} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0075	0,0086	0,0087	0,0139

De estos datos se comprueba, nuevamente, que las velocidades entre 200 y 600 mA vuelven a ser muy similares entre sí, con ligeras variaciones, que se traducen en una evolución temporal de la degradación muy semejantes. También, a la intensidad de 800 mA, se tiene una constante cinética aparente significativamente superior a dichas intensidades, hecho por el cual destaca.

Aunque no se muestre una representación gráfica en la que se compare la degradación teórica de NOR con la obtenida experimentalmente, el ajuste obtenido es muy fiel y semejante al que se observa en la Figura 25.

A continuación, en la Figura 29 se muestra la evolución temporal de la mineralización que, como ya se ha indicado, es un parámetro muy importante para el análisis de la eliminación de contaminantes de las aguas.

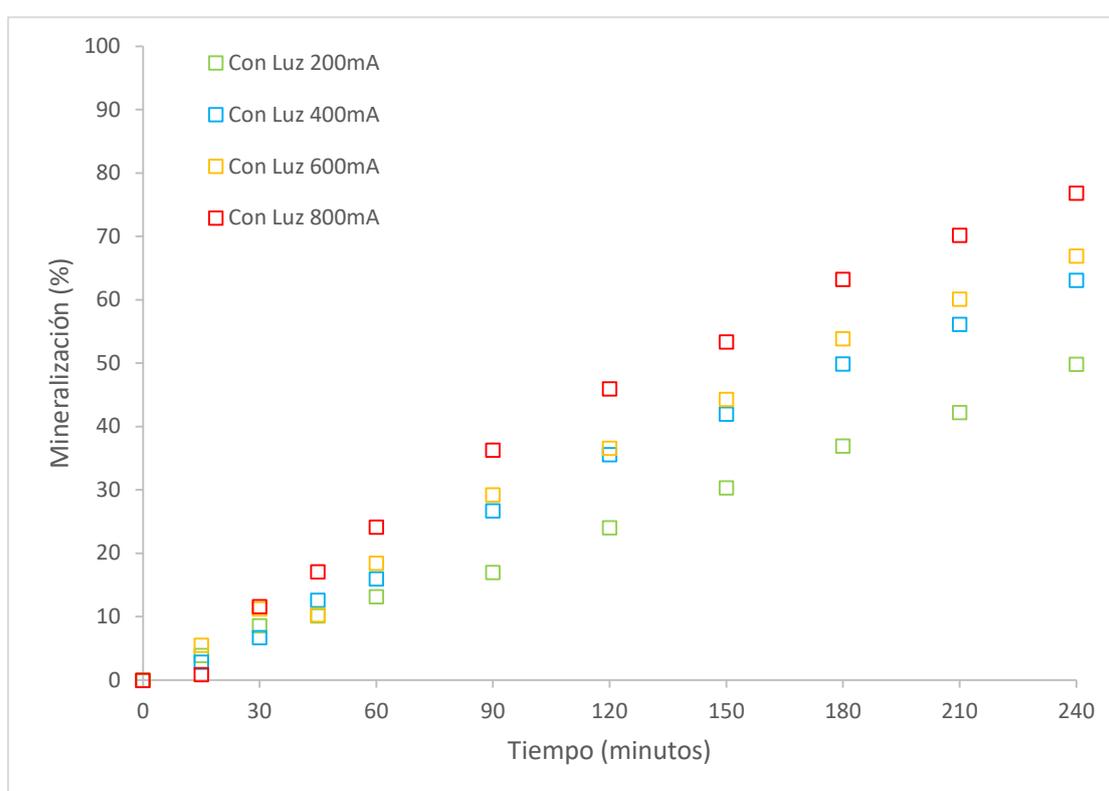


Figura 29. Evolución de la mineralización del NOR con el tiempo en presencia de luz para el ánodo A-1.

Tal y como cabe esperar teóricamente, de la figura anterior se comprueba que la mineralización aumenta conforme aumenta la intensidad de corriente aplicada, alcanzando valores finales del 50%, 63%, 67% y 77% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente. Destaca pues, al igual que ocurre al analizar la degradación, la mineralización lograda a la intensidad de 800 mA. También remarcar que entre la intensidad más baja (200 mA) y la siguiente (400 mA) se produce un gran salto en la mineralización no solo final, sino durante el tiempo de ensayo. Por otra parte, entre las intensidades intermedias de 400 y 600 mA los valores son muy próximos hasta los 150 minutos,

momento a partir del cual la mineralización obtenida para 600 mA aumenta con respecto a la de 400 mA.

Para finalizar la presentación de resultados en presencia de luz, en la Figura 30 se muestra la evolución en la eficiencia de corriente de mineralización del NOR con el tiempo.

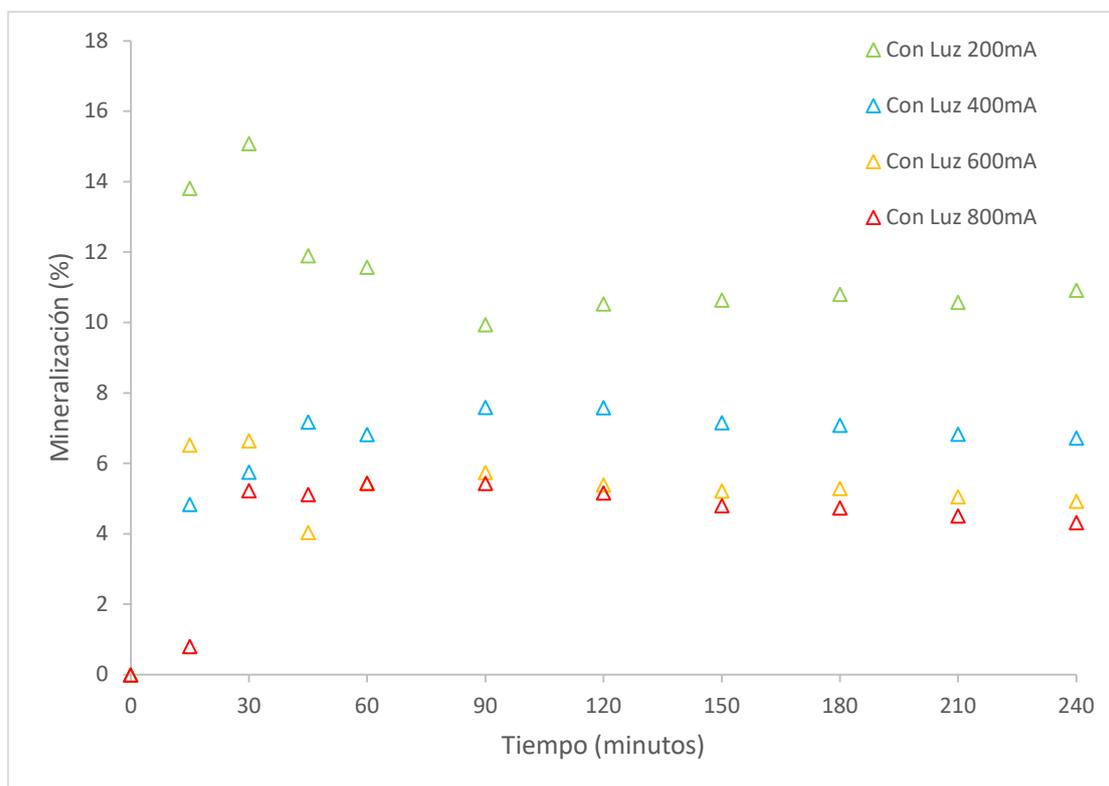


Figura 30. Evolución del rendimiento eléctrico de mineralización del NOR en presencia de luz para el ánodo A-1.

De la figura anterior, se aprecia un primer aumento a tiempos iniciales en el rendimiento eléctrico de mineralización, dada la mayor concentración de NOR y una rápida mineralización de los compuestos intermedios en las etapas iniciales de la oxidación fotoelectroquímica por la generación de radicales OH^\bullet . Posteriormente, este valor sufre una pequeña caída para terminar estabilizándose, momento correspondiente, como ya se ha indicado, al equilibrio alcanzado entre generación de subproductos o compuestos intermedios con su mineralización.

Los rendimientos finales alcanzados son de 11%, 6,7%, 5% y 4,3% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente. Se aprecia así la disminución del rendimiento eléctrico con el aumento de la intensidad típico en la degradación de compuestos orgánicos emergentes debido a que se favorece la aparición de reacciones denominadas como parásitas (Ec.17), (Ec.18) y (Ec.19) a mayores intensidades de corriente.

Como conclusión, para el ánodo A-1 en presencia de luz, la intensidad de 800 mA es la que ofrece unos mejores resultados, con una diferencia significativa respecto al resto de intensidades, en degradación (alcanzando un valor del 97%) y en mineralización (logrando un porcentaje del 77%). Sin embargo, el

rendimiento eléctrico de mineralización se ve altamente mermado debido a la aparición de reacciones secundarias.

5.2.3 Estudio del efecto de la luz

Una vez presentados y discutidos los resultados en presencia y ausencia de luz, en este punto se va a comparar entre los mismos para poder extraer una conclusión global en cuanto al efecto de la luz para el ánodo A-1. En la Figura 31(a) se muestra la evolución temporal de la degradación tanto para los ensayos sin luz como con luz para todas las intensidades objeto de estudio.

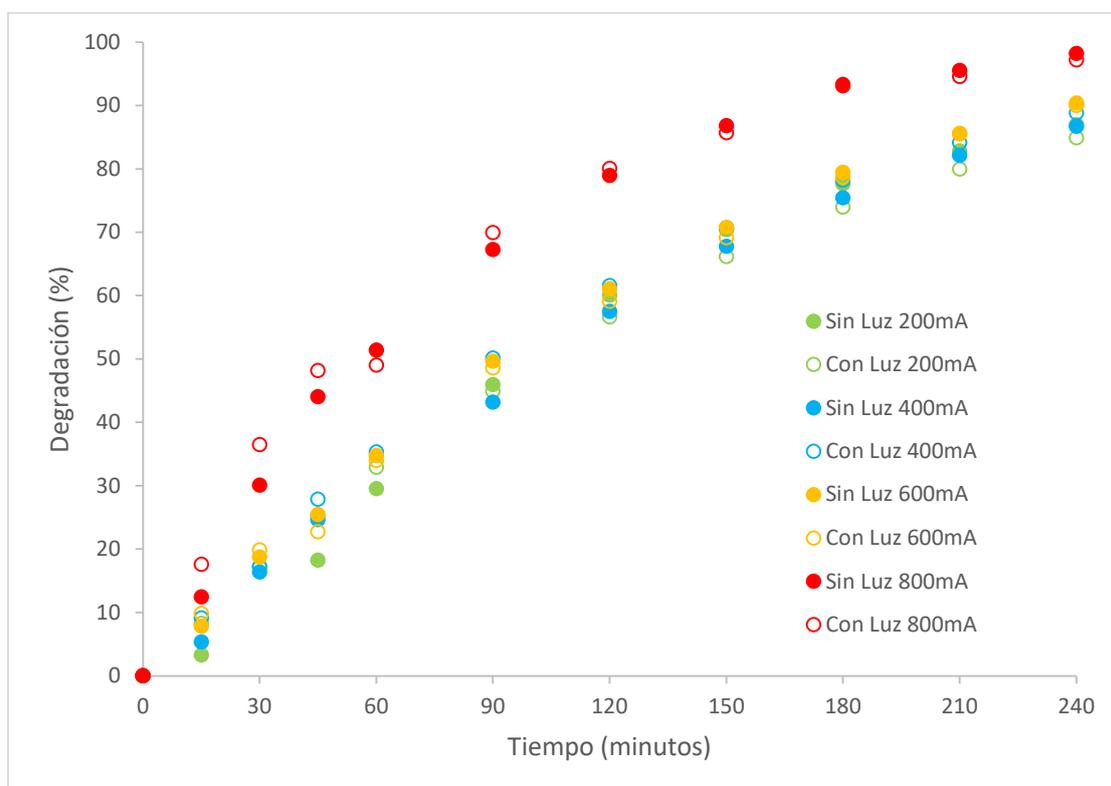


Figura 31(a). Efecto de la aplicación de luz en la degradación del NOR para el ánodo A-1 y para todas las intensidades.

En la figura anterior, con todos los datos es difícil discernir entre aquellos que corresponden a los ensayos en los que se ha aplicado luz y en los que no. Con el objetivo de mejorar y facilitar la comparación, se van a eliminar las series de datos correspondientes a las intensidades de 200 y 600 mA. Esta eliminación de alguna o algunas series se realizará en comparaciones posteriores en el caso que sea necesario.

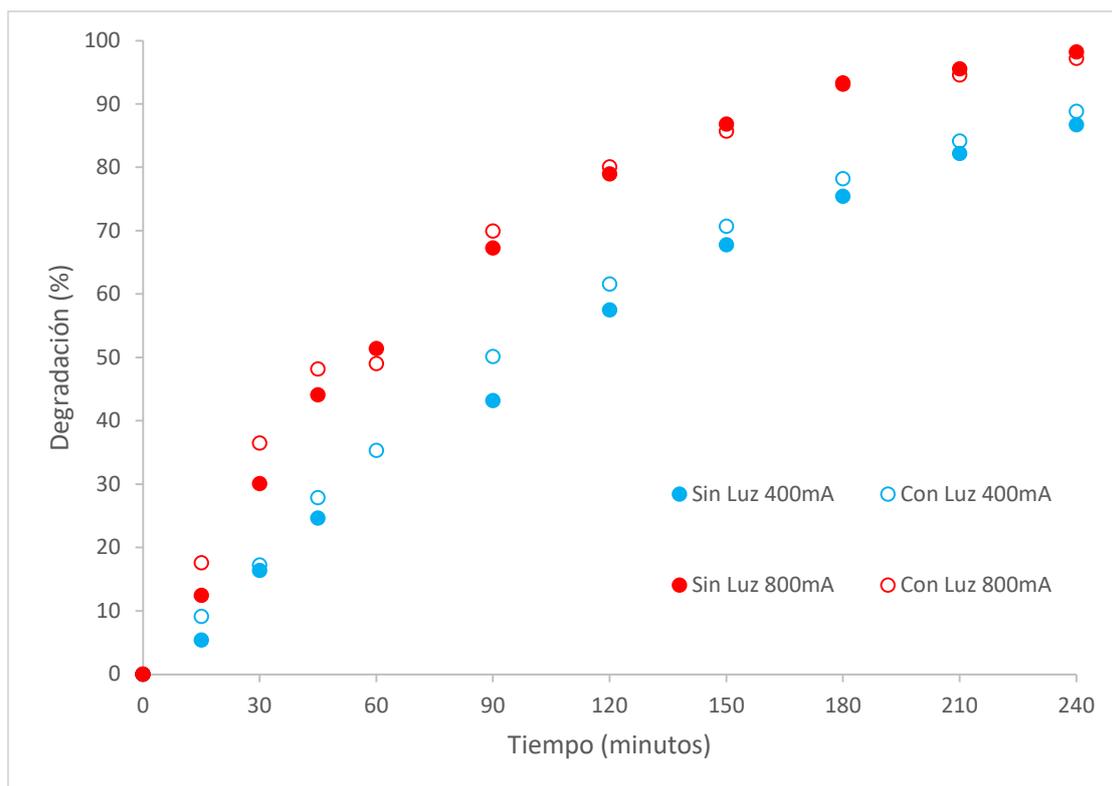


Figura 31(b). Efecto de la aplicación de luz en la degradación del NOR para el ánodo A-1.

A la vista de los resultados, se aprecia como la degradación obtenida tanto en presencia como en ausencia de luz son muy similares. Esto mismo sucede para las intensidades de 200 y 600 mA. Así pues, no se puede concluir con certeza que la aplicación de radiación lumínica produzca un efecto positivo sobre la degradación de norfloxacin en presencia del ánodo A-1.

Para corroborar esto, en la Tabla 8 se pueden comparar las constantes cinéticas aparentes con y sin aplicación de radiación visible.

Tabla 8. Comparación de las constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR para el ánodo A-1.

Intensidad (mA)	200	400	600	800
$k'_{\text{NOR}} (\text{min}^{-1})$ Sin luz	0,0082	0,0079	0,0089	0,0141
$k'_{\text{NOR}} (\text{min}^{-1})$ Con luz	0,0075	0,0086	0,0087	0,0139

Con los datos de las constantes cinéticas presentes en la Tabla 8, no se puede concluir que los resultados con luz son mejores respecto a los obtenidos sin luz, dado que este parámetro es muy similar para ambas condiciones.

En relación con la mineralización, la comparación de los datos se muestra en la Figura 32, donde se han representado los datos para las intensidades de 400 y 800 mA.

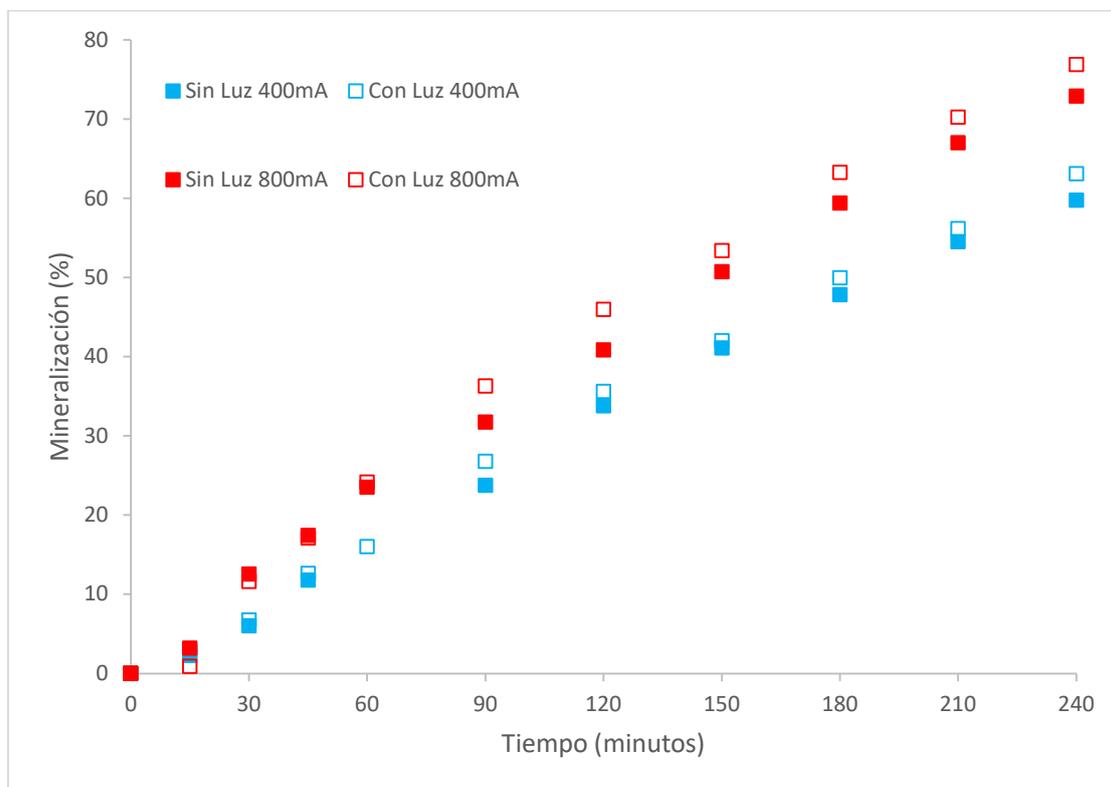


Figura 32. Efecto de la aplicación de luz en la mineralización del NOR para el ánodo A-1.

Al contrario que ocurre con la degradación, mediante la mineralización sí se puede concluir de forma clara que la aplicación de la luz es positiva para la eliminación del NOR, ya que los porcentajes obtenidos son superiores para todas las intensidades, distanciándose más conforme avanza el tiempo de ensayo. Estos llegan a ser un 5% mayores a tiempo final para los ensayos con luz respecto a los ensayos sin luz.

Para finalizar, en la Figura 33 se compara el efecto de la luz sobre los rendimientos eléctricos de mineralización. Para esta representación también se han representado únicamente los datos para las intensidades de 400 y 800 mA, siendo estas, como en las comparaciones anteriores, representativas del resto.

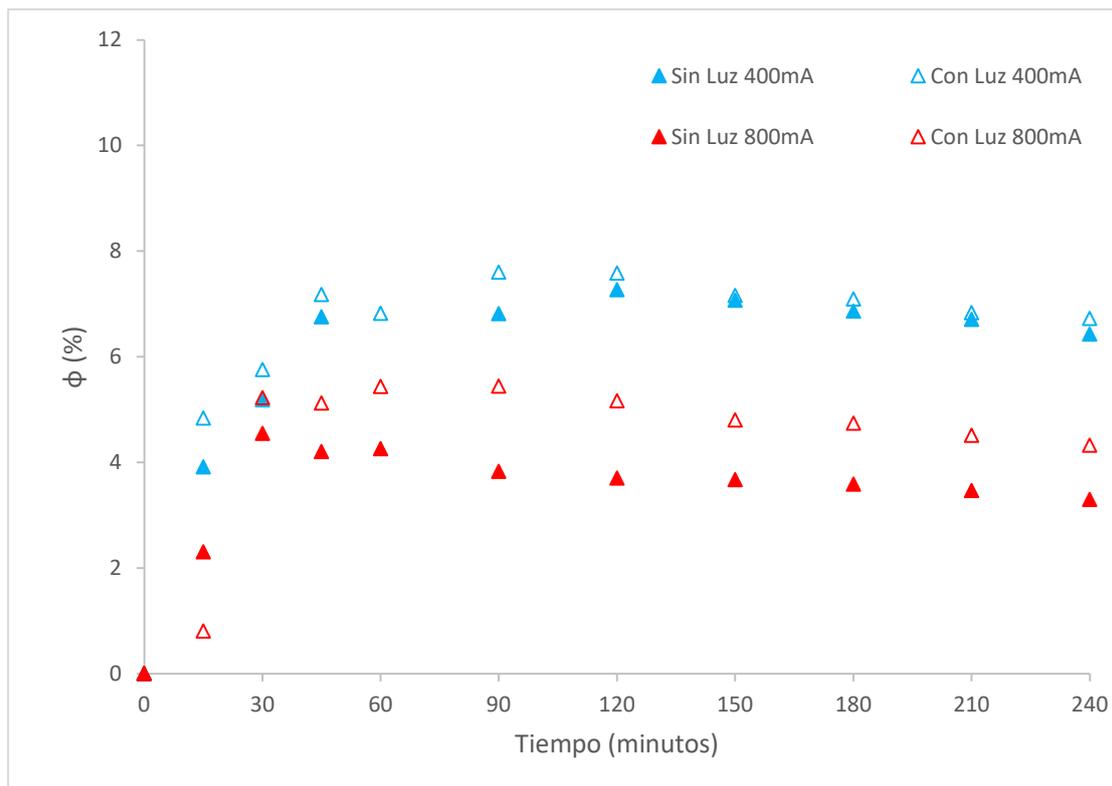


Figura 33. Efecto de la aplicación de luz en el rendimiento eléctrico de mineralización del NOR para el ánodo A-1.

Para este parámetro se observa que con luz las eficiencias de corriente de mineralización son iguales o superiores en presencia de luz a las obtenidas sin luz. Esta diferencia es más notoria a la mayor intensidad, de 800 mA. La mejora obtenida mediante la aplicación de luz es, en el mejor de los casos, de un 1%. Aunque se pueda llegar a la conclusión de que la aplicación de radiación visible no tenga un efecto positivo real sobre este parámetro, lo cierto es que cuando se trata de rendimientos eléctricos tan bajos, este aumento respecto a los datos obtenidos sin luz puede suponer una mejora relativa significativa del parámetro en cuestión.

Para el ánodo A-1 se puede concluir que los mejores resultados se obtienen cuando se aplica radiación en el rango del espectro visible. A esta conclusión se llega debido a que, si bien mediante los parámetros de degradación no se puede identificar que la presencia de luz tenga un efecto claramente positivo, este efecto sí es evidente cuando se estudia la mineralización. Mediante este último parámetro, que tiene especial importancia cuando se estudia la eliminación de contaminantes de las aguas, se observa que con luz los valores son superiores en la totalidad del ensayo, llegando a existir diferencias del 5% respecto a los resultados sin luz. Respecto a la selección de una intensidad óptima la que mejor resultados ofrece es la de 800 mA, teniendo en cuenta que los aumentos en la degradación y la mineralización compensan la bajada en el rendimiento eléctrico de mineralización del NOR.

5.3 Resultados para el ánodo A-3

Una vez analizados los resultados para el ánodo A-1, se procede al estudio del comportamiento del ánodo A-3, correspondiente al tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) que, como se ha visto en el estudio de la fotoactividad, es más fotoactivo.

Del mismo modo que se ha realizado para el ánodo anterior, se va a estudiar el efecto de la intensidad de trabajo en ausencia y presencia de luz, para finalmente hacer una comparación entre ambas condiciones de trabajo para evaluar el efecto de la luz en este material de electrodo.

5.3.1 Efecto de la intensidad en ausencia de luz

En las Figuras 34 y 35 se muestra, respectivamente, la evolución de la degradación y la mineralización con el tiempo en ausencia de radiación incidente.

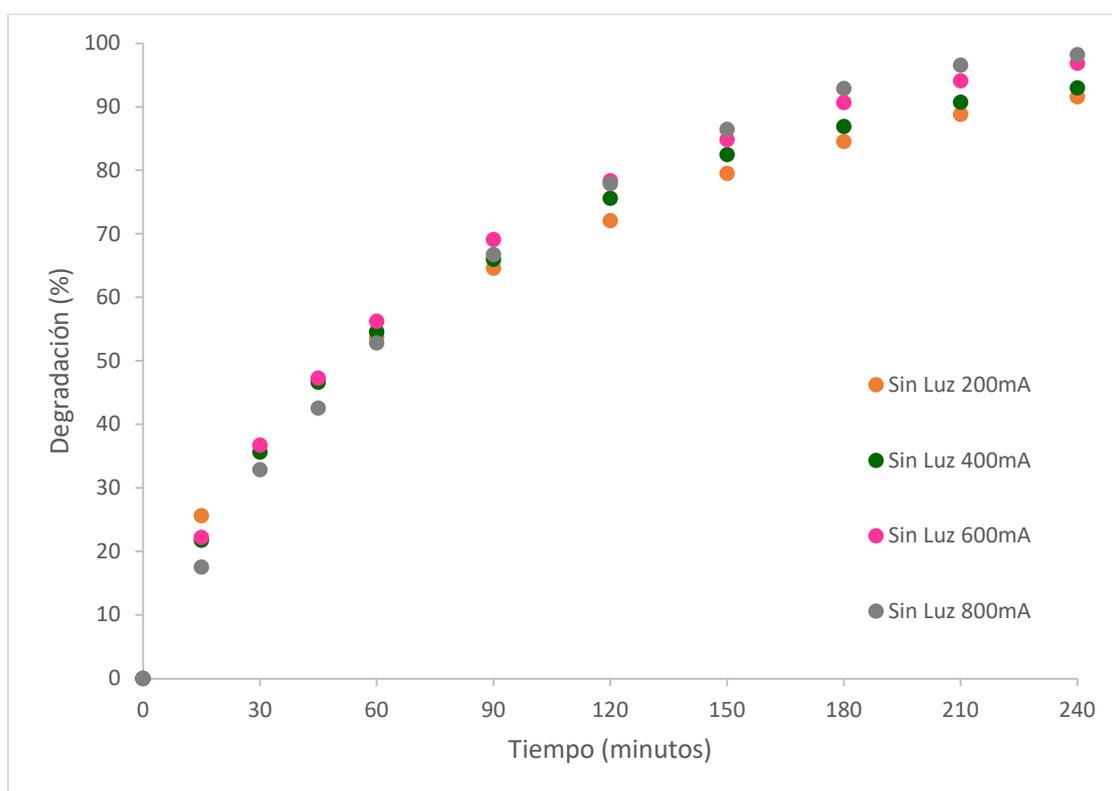


Figura 34. Evolución de la degradación del NOR con el tiempo en ausencia de luz para el ánodo A-3.

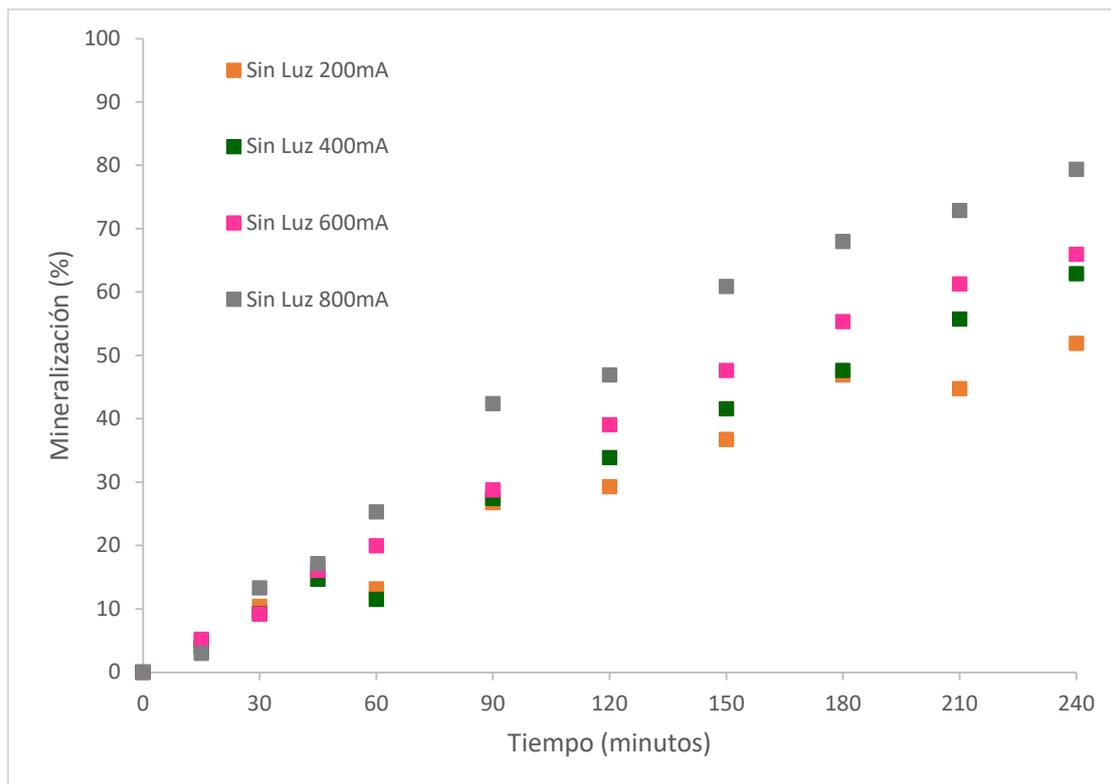


Figura 35. Evolución de la mineralización del NOR con el tiempo en ausencia de luz para el ánodo A-3.

Si se presta atención a la evolución temporal de la degradación (Figura 34), ocurre lo que cabía esperar teóricamente: un aumento en la velocidad de degradación conforme aumenta la intensidad de corriente aplicada. Es interesante remarcar que para este ánodo la degradación es muy competitiva entre las cuatro intensidades ensayadas, es decir, los porcentajes son muy próximos entre sí, y solo comienzan a diferenciarse a partir, aproximadamente, de los 90 minutos de ensayo. A partir de ese instante, se observa como un aumento en la intensidad aplicada supone un aumento significativo en el porcentaje de degradación del NOR. Para todas las intensidades se observa un crecimiento exponencial de la degradación y se alcanzan valores superiores al 90%, concretamente se logra el 91,6%, 93%, 97% y 98,2% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente.

También se han calculado las constantes cinéticas aparentes de la misma forma que para el ánodo A-1 mediante la (Ec.16), comprobando previamente que para todas las intensidades se cumple la hipótesis de que el proceso sigue una cinética de pseudo-primer orden, tal y como se aprecia en la Figura 36 para la intensidad de 400 mA. Estas constantes se muestran en la Tabla 9.

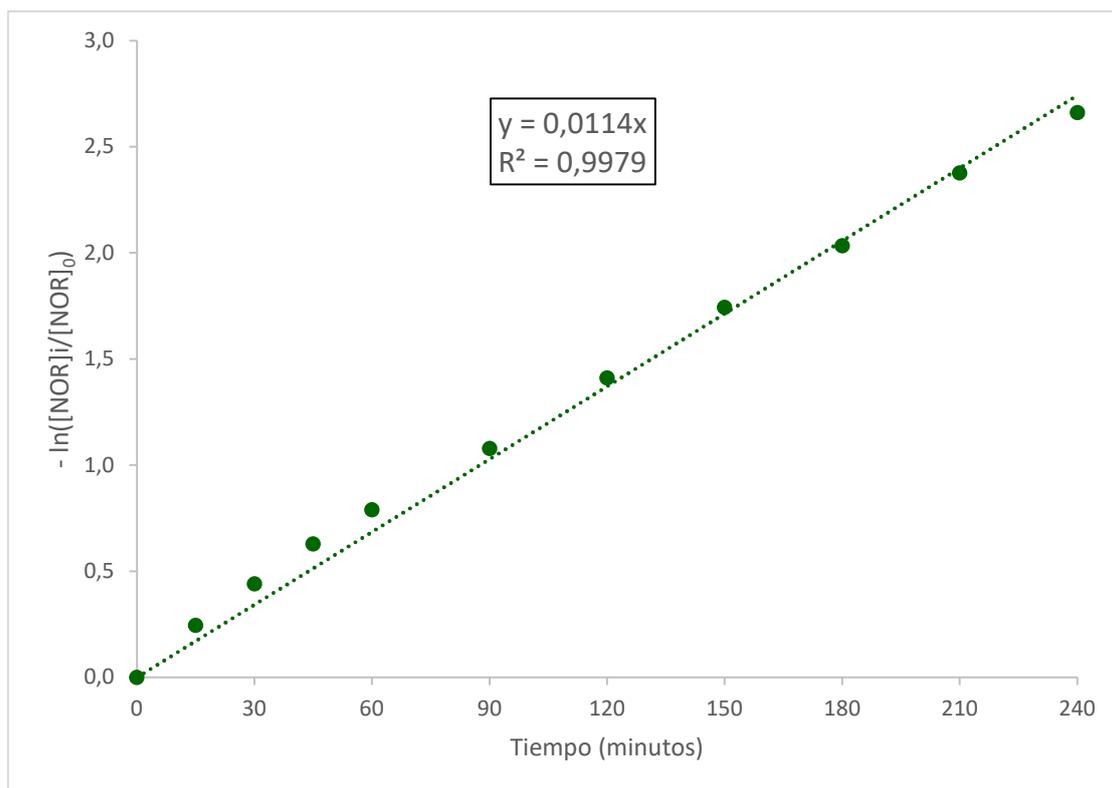


Figura 36. Ajuste para calcular la constante cinética aparente en ausencia de luz a 400 mA para el ánodo A-3.

Tabla 9. Constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR en ausencia de luz para el ánodo A-3.

Intensidad (mA)	200	400	600	800
k'_{NOR} (min ⁻¹)	0,0106	0,0114	0,0136	0,0152

De estos valores se aprecia que entre 200 y 400 mA y entre 600 y 800 mA no hay tanta diferencia entre sus velocidades como ocurre entre 400 y 600 mA. Aun así, se comprueba claramente la tendencia de que, a mayor intensidad aplicada, mayor es la velocidad de degradación.

Además, de igual modo que para el ánodo A-1 sin luz, también se ha comparado el valor de porcentaje de degradación teórico, conocida k'_{NOR} y la concentración inicial de NOR (100 ppm) y despejando de la (Ec.16), con los datos obtenidos experimentalmente. Esta comparación se muestra en la Figura 37 y se ha realizado únicamente para la intensidad de 400 mA para facilitar su visualización, ya que los valores de degradación son muy próximos entre sí para todas las intensidades objeto de estudio.

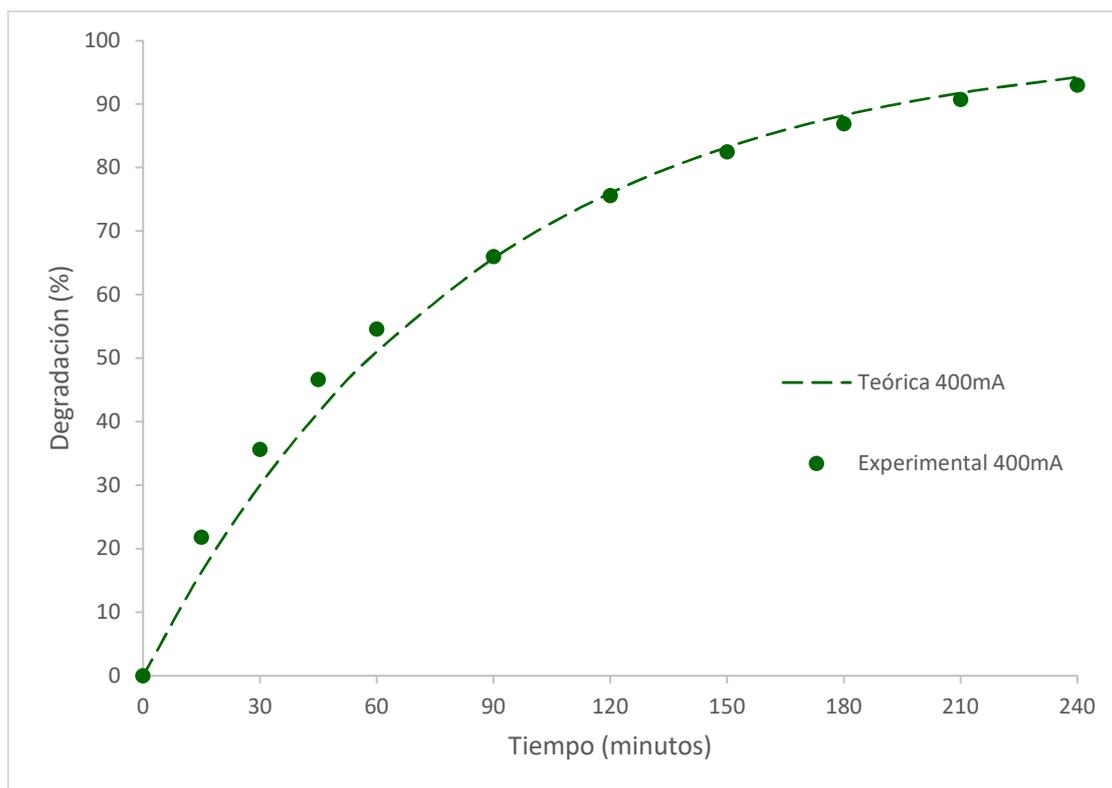


Figura 37. Comparación del ajuste teórico con los resultados experimentales en ausencia de luz a la intensidad de 400 mA para el ánodo A-3.

Como se aprecia de la figura anterior, el ajuste teórico es muy fiel a los datos experimentales. Esto mismo ocurre para el resto de las intensidades aplicadas.

En referencia a la mineralización (Figura 35), también se cumple lo esperado teóricamente, dado que el porcentaje de mineralización aumenta a la par que lo hace la intensidad que circula por el sistema. Sin embargo, a diferencia de lo que sucede con la degradación, sí existe una mayor diferencia entre las cuatro intensidades aplicadas. Se alcanzan mineralizaciones finales del 52%, 63%, 66% y 79,4% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente. Estos valores obtenidos, superiores respecto al ánodo A-1, pueden asociarse a que las degradaciones obtenidas son todas muy elevadas, con lo que es esperable que una mayor parte de especies oxidantes generadas en el proceso se dediquen a la mineralización del NOR.

Para finalizar la presentación de resultados en ausencia de luz, en la Figura 38 se muestra la evolución de la eficiente de corriente de mineralización.

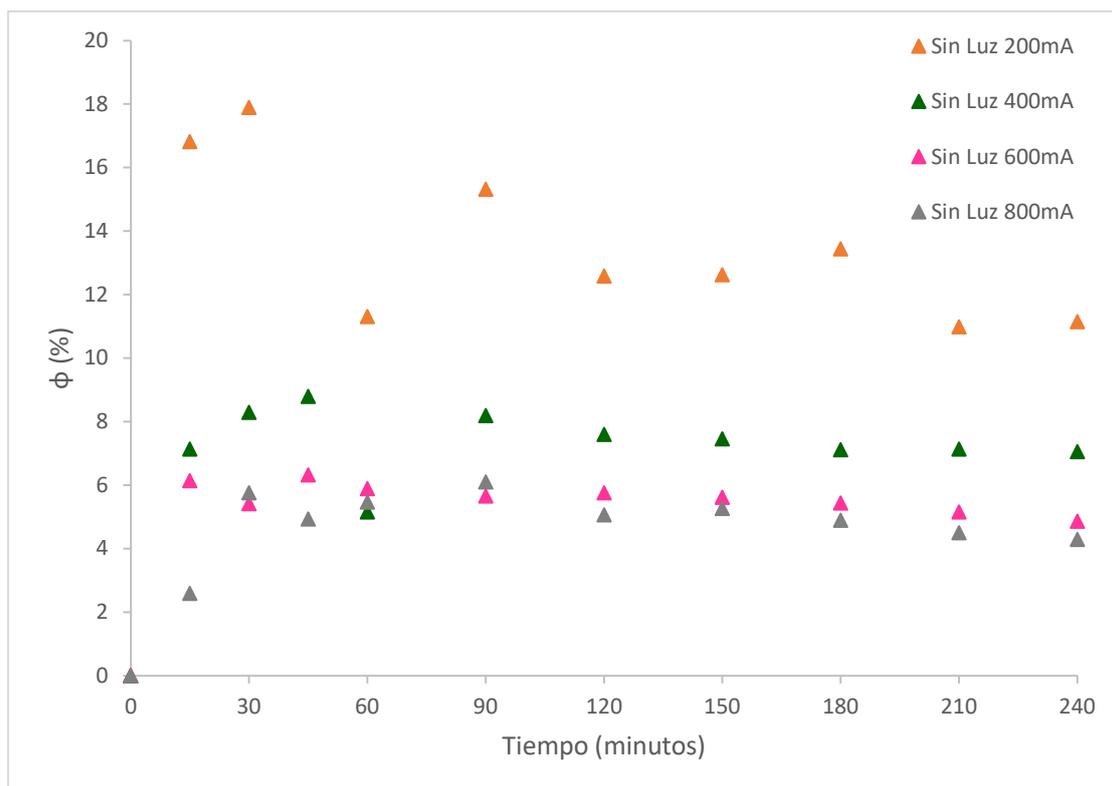


Figura 38. Evolución del rendimiento eléctrico de mineralización del NOR en ausencia de luz para el ánodo A-3.

Como se puede apreciar en la figura, y tal como es el comportamiento típico, se produce un primer aumento en el rendimiento que luego disminuye ligeramente estabilizándose en torno a un valor final. Además, al aumentar la intensidad de corriente, el rendimiento es menor dadas las reacciones secundarias que se ven favorecidas cuando la intensidad aplicada es mayor. Los rendimientos eléctricos de mineralización finales alcanzados son del 11,2%, 7%, 5% y 4,3% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente.

En resumen, aunque para la degradación las intensidades de 600 y 800 mA no muestran una diferencia significativa, sí que la hay en la evolución de la mineralización, lo que lleva a seleccionar la intensidad de 800 mA como la mejor en ausencia de luz. En relación al rendimiento eléctrico de mineralización tampoco existe una gran diferencia entre el alcanzado a 600 mA y 800 mA, lo que refuerza la selección de dicho valor de intensidad.

5.3.2 Efecto de la intensidad en presencia de luz

Del mismo modo que en ausencia de luz, se van a exponer inicialmente la evolución de la degradación (Figura 39) y mineralización (Figura 40) y se finalizará comentando el rendimiento eléctrico de mineralización (Figura 41).

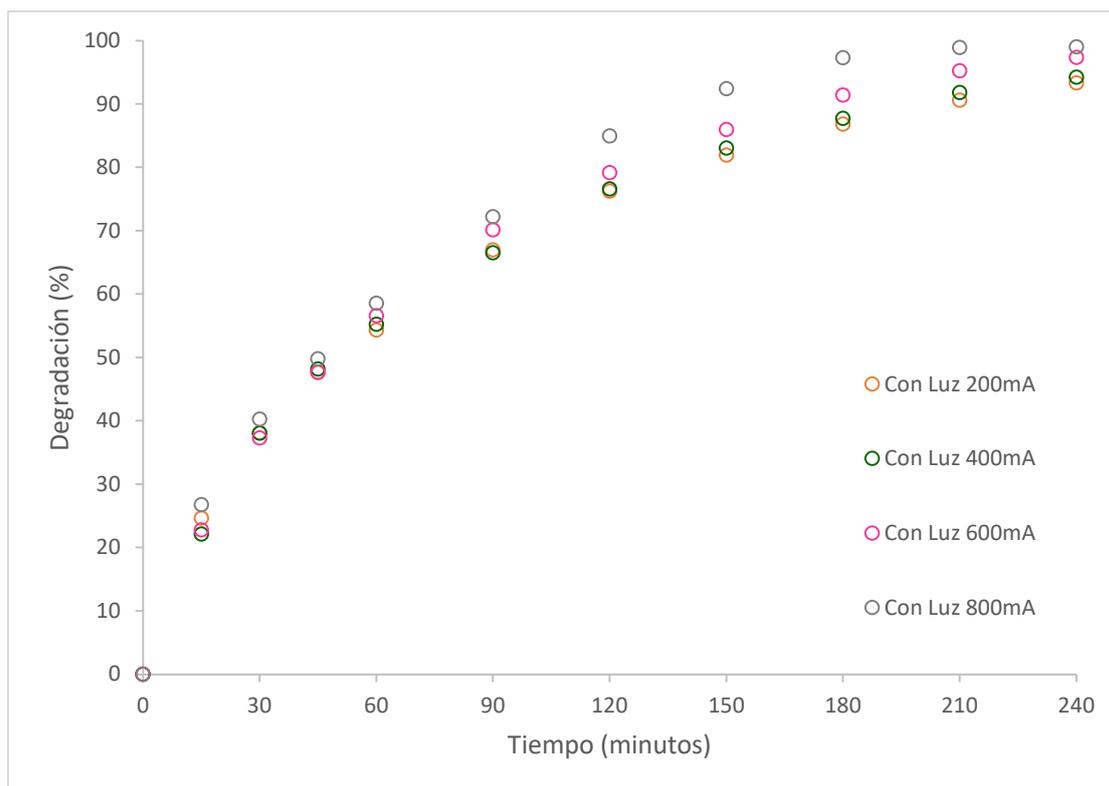


Figura 39. Evolución de la degradación del NOR con el tiempo en presencia de luz para el ánodo A-3.

En este caso, en el que se incide radiación en el rango del espectro visible, se observa un comportamiento muy similar para las cuatro intensidades, especialmente para las intensidades de 200 y 400 mA, cuyos porcentajes son prácticamente idénticos en todo el rango temporal. Aun así, sí es cierto que a la intensidad de 800 mA se observa una mayor velocidad de degradación del NOR. Así pues, y aunque son valores muy cercanos, al final del ensayo se logran degradaciones del 93,3%, 94,2%, 97,3% y 99% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente.

En la Tabla 10 se muestran las constantes cinéticas obtenidas a través del ajuste lineal presente en la (Ec. 16).

Tabla 10. Constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR en presencia de luz para el ánodo A-3.

Intensidad (mA)	200	400	600	800
$k'_{\text{NOR}} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0115	0,0119	0,0142	0,0191

De la tabla anterior se deduce que, efectivamente, las intensidades de 200 y 400 mA son prácticamente iguales, de ahí que los valores sean tan cercanos o idénticos en gran parte de la experiencia, y la intensidad de 800 mA es la que mayor constante cinética presenta. En general, se aprecia el aumento

esperado de la cinética de reacción al aumentar la intensidad, ya que k'_{NOR} contiene en su expresión $[OH^*]$, debiendo aumentar la concentración de estos radicales con la intensidad aplicada.

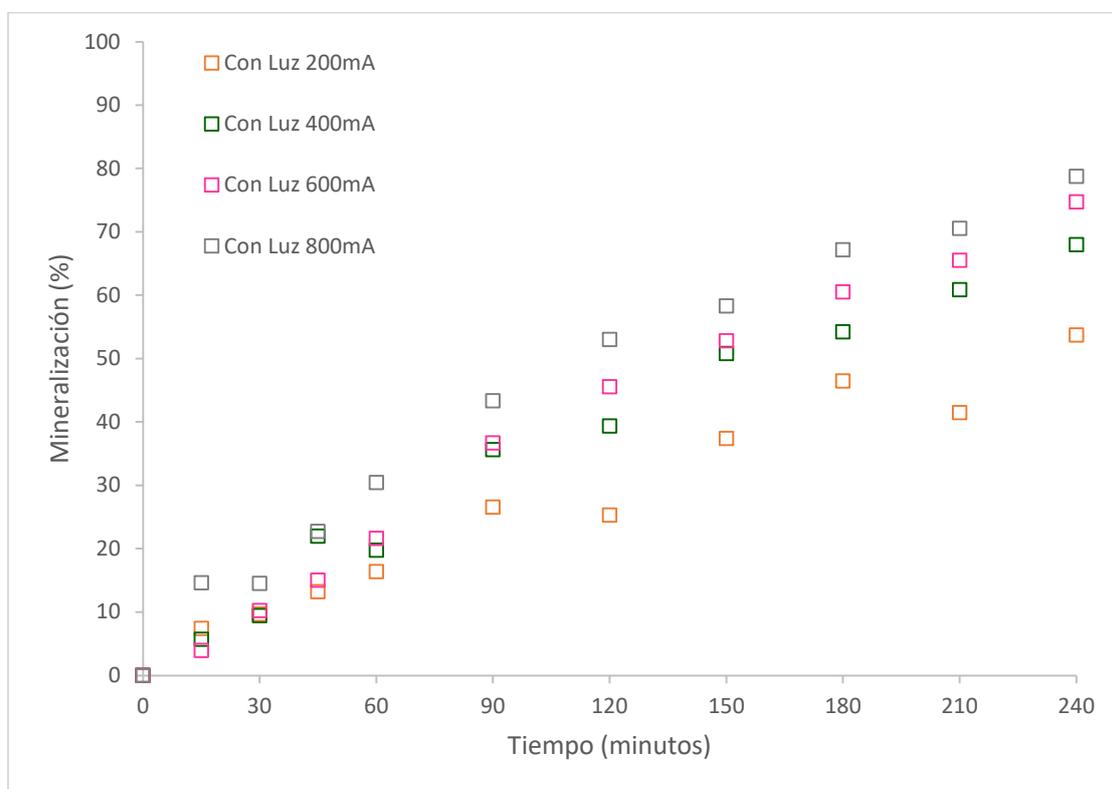


Figura 40. Evolución de la mineralización del NOR con el tiempo en presencia de luz para el ánodo A-3.

En lo que se refiere a la mineralización, se observa el comportamiento teórico esperado y también la linealidad en sus resultados. Esto último se debe a, como se ha mencionado en puntos anteriores, la mayor complejidad de los procesos involucrados en la total transformación del contaminante y los compuestos intermedios en CO_2 , hecho que también se refleja en unos porcentajes más bajos que los obtenidos en la degradación.

En este caso se aprecia un efecto positivo de la irradiación, permitiendo mejorar los resultados obtenidos, ya que existe una mayor diferenciación entre las distintas intensidades aplicadas. Es importante remarcar el comportamiento a 600 mA que, si bien no llega a superar al de 800 mA, también permite alcanzar resultados bastante cercanos. Las mineralizaciones finales logradas, ordenadas de menor a mayor intensidad, son del 53,7%, 68%, 74,7% y 78,74%.

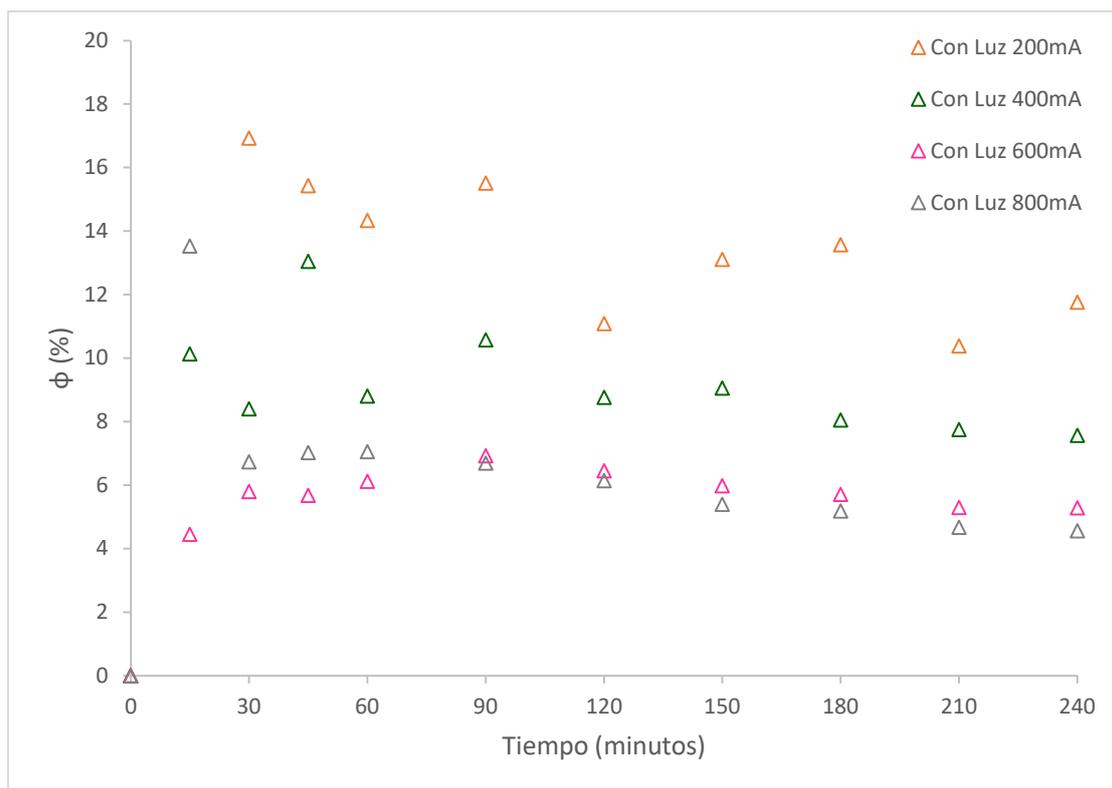


Figura 41. Evolución del rendimiento eléctrico de mineralización del NOR en presencia de luz para el ánodo A-3.

Nuevamente, y como se viene observando del estudio de la evolución del rendimiento eléctrico, tiene lugar un primer aumento y posterior decrecimiento de este parámetro hasta que el valor comienza a estabilizarse en los tiempos finales de ensayo. Además, conforme aumenta la intensidad la eficiencia eléctrica lograda es menor, aunque entre las intensidades de 600 y 800 mA la diferencia es menos apreciable. Los rendimientos eléctricos de mineralización finales alcanzados son del 11,8%, 7,6%, 5,3% y 4,6% para las intensidades de 200, 400, 600 y 800 mA, respectivamente.

A modo de resumen, en el caso de presencia de radiación lumínica, pese a que a 800 mA los resultados obtenidos en cuanto a porcentaje de degradación y mineralización del NOR han sido siempre superiores, no se debe descartar la intensidad de 600 mA, siempre muy cercana a la más elevada incluso al analizar la mineralización.

5.3.3 Estudio del efecto de la luz

Para finalizar el análisis del comportamiento del ánodo A-3, se procede a la comparación de los resultados entre aquellos ensayos en los que se ha aplicado luz y los que no, determinando así el efecto de esta. Se analizará primero, como viene siendo habitual, la evolución temporal de la degradación y la mineralización y se finalizará con la evolución en la eficiencia de corriente de mineralización.

Antes de exponer las representaciones gráficas, recalcar que, con el fin de mejorar y facilitar la interpretación de las distintas comparaciones, se van a eliminar las series de datos correspondientes a

las intensidades de 200 y 600 mA. Esta eliminación de alguna o algunas series se realizará en comparaciones posteriores en el caso que sea necesario.

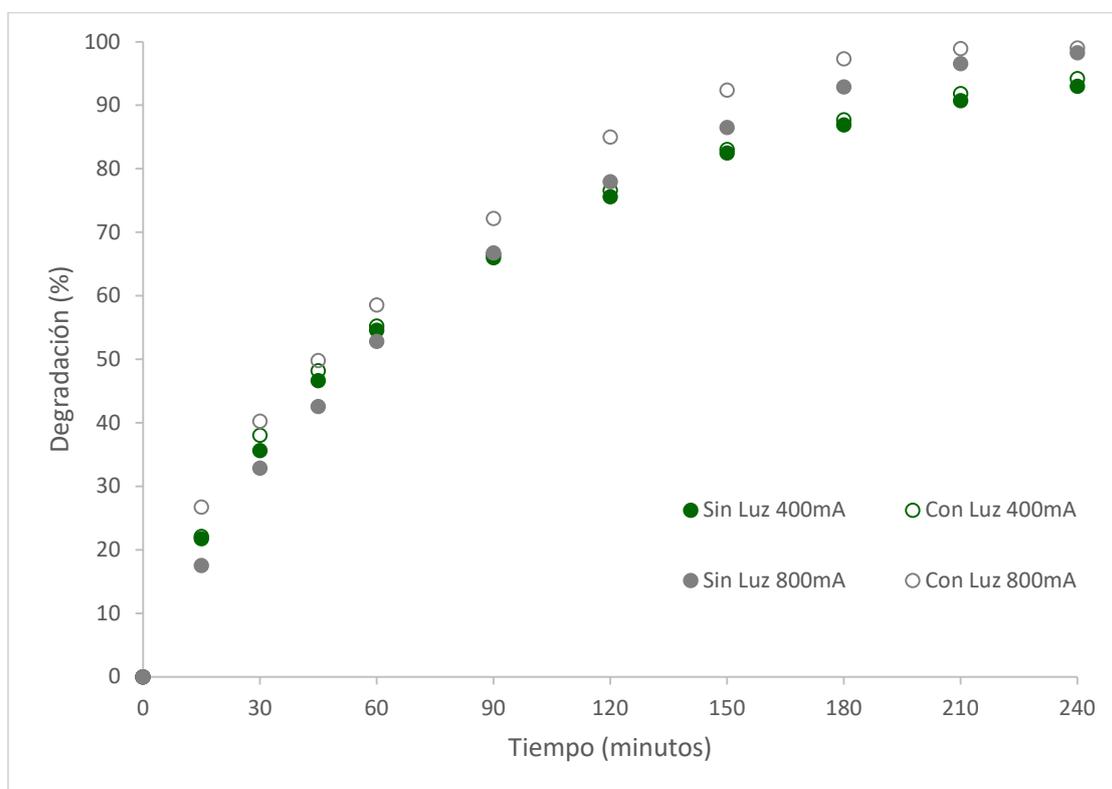


Figura 42. Efecto de la aplicación de luz en la degradación del NOR para el ánodo A-3.

A la vista de los resultados presentes en la figura anterior, en todos los casos la degradación es mayor en presencia de luz, siendo especialmente relevante a la intensidad de 800 mA. No obstante, esta mejora se hace menos notable conforme avanza el tiempo de ensayo. En general, y a excepción de 800 mA, tampoco se trata de una diferencia realmente significativa, como se aprecia para la intensidad de 400 mA.

En la Tabla 11 se contemplan las constantes cinéticas aparentes en ambas condiciones. Estos valores reafirman lo ya analizado en la Figura 42: con luz las velocidades de degradación son mayores siendo significativa la intensidad de 800 mA, que es en la que se produce un mayor contraste.

Tabla 11. Comparación de las constantes cinéticas aparentes de degradación del NOR para el ánodo A-3.

Intensidad (mA)	200	400	600	800
$k'_{\text{NOR}} \text{ (min}^{-1}\text{) Sin luz}$	0,0106	0,0114	0,0136	0,0152
$k'_{\text{NOR}} \text{ (min}^{-1}\text{) Con luz}$	0,0115	0,0119	0,0142	0,0191

En la Figura 43 se presenta el efecto de la luz en el porcentaje de mineralización para, de nuevo, las intensidades de trabajo de 400 y 800 mA. El efecto observado para dichas intensidades es el mismo que para las intensidades de 200 y 600 mA.

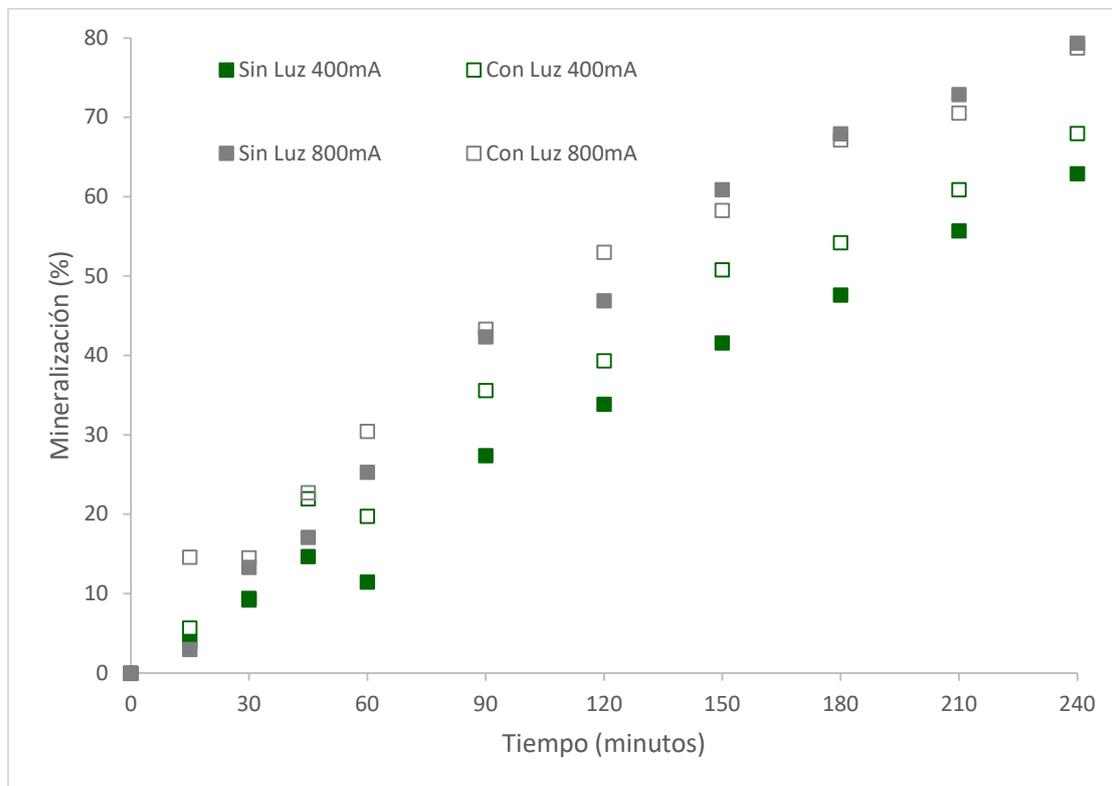


Figura 43. Efecto de la aplicación de luz en la mineralización del NOR para el ánodo A-3.

Tal y como se puede observar en la figura anterior, en el caso de la mineralización hay dos tendencias visibles: a la mayor intensidad de 800 mA no existe una diferencia real entre el ensayo con luz y el ensayo con luz (eso mismo ocurre con la intensidad no mostrada de 200 mA); mientras que a las intensidades intermedias de 400 y 600 mA sí se aprecia un claro efecto de la fotoactividad del catalizador.

Finalmente, en la Figura 44 se muestra el efecto de la luz en la evolución del rendimiento eléctrico o eficiencia de corriente de mineralización.

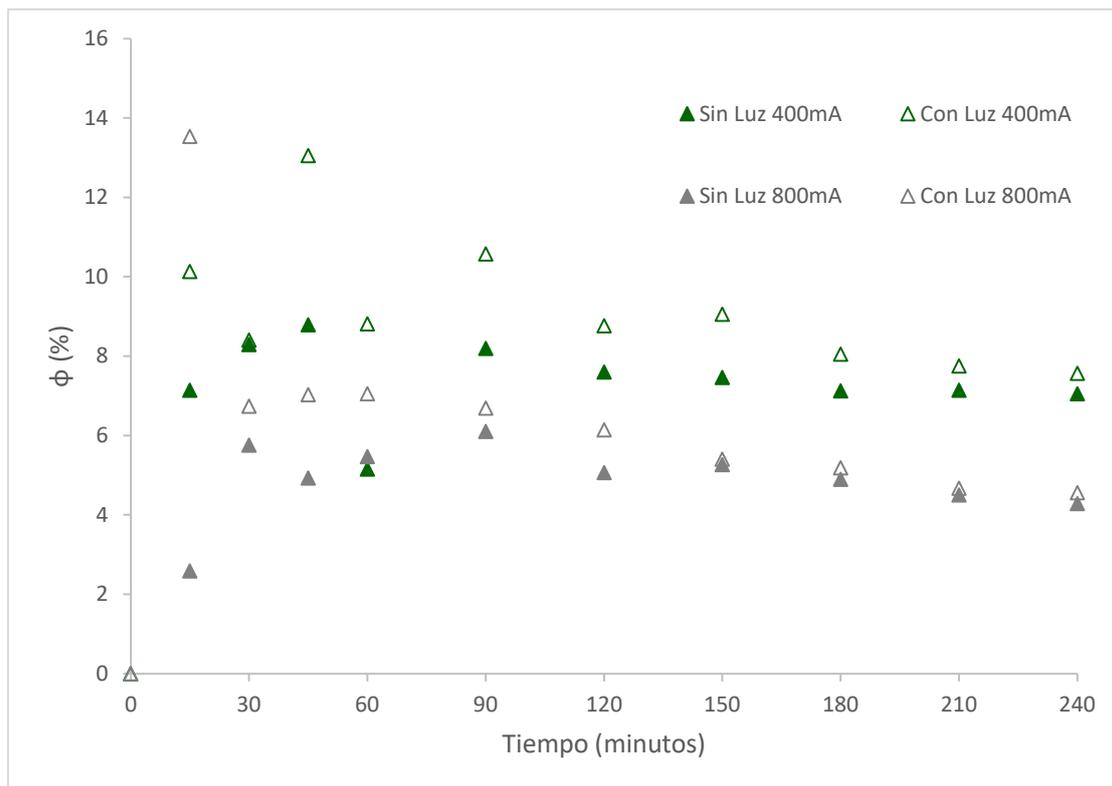


Figura 44. Efecto de la aplicación de luz en el rendimiento eléctrico de mineralización del NOR para el ánodo A-3.

En este caso se puede observar que los rendimientos eléctricos son en general superiores cuando se aplica radiación. Esto mismo ocurre para las intensidades de 200 y 600 mA. Sin embargo, son tan próximos entre sí, que este parámetro no se puede emplear a la hora de determinar cuáles son las condiciones que nos permiten alcanzar los resultados óptimos.

En resumen, para el ánodo A-3, de forma global se puede determinar que la condición a la cual se obtiene los mejores resultados es mediante aplicación de luz. A esta conclusión se llega a través de la degradación (Figura 42) y la mineralización (Figura 43) a las intensidades de 400 y 600 mA. La intensidad óptima de trabajo sería la de 800 mA, pero sin dejar de lado la de 600 mA que llega a alcanzar valores finales de degradación y mineralización cercanos con unos rendimiento eléctricos de mineralización ligeramente superiores.

5.4 Comparación entre ánodos

5.4.1 Efecto de la cantidad de material fotoactivo en el recubrimiento

En el punto 5.2 se han expuesto todos los resultados obtenidos en el laboratorio para el ánodo A-1, consistente en la ferrita de cadmio. No obstante, es interesante también evaluar un mismo electrodo que ha sufrido más ciclos de recubrimiento y por tanto contiene más material fotoactivo, este electrodo es el A-2.

Por ello, en el presente punto se va a comparar únicamente degradación y mineralización para la intensidad de 600 mA, ya que lo que ocurre a dicha intensidad es representativo del resto de resultados. Estos ánodos se van a comparar en presencia de luz, puesto que se ha observado que es la condición más favorable.

Así pues, en las Figuras 45 y 46 se muestran, respectivamente, la comparación en la evolución temporal de la degradación y mineralización del NOR para ambos electrodos.

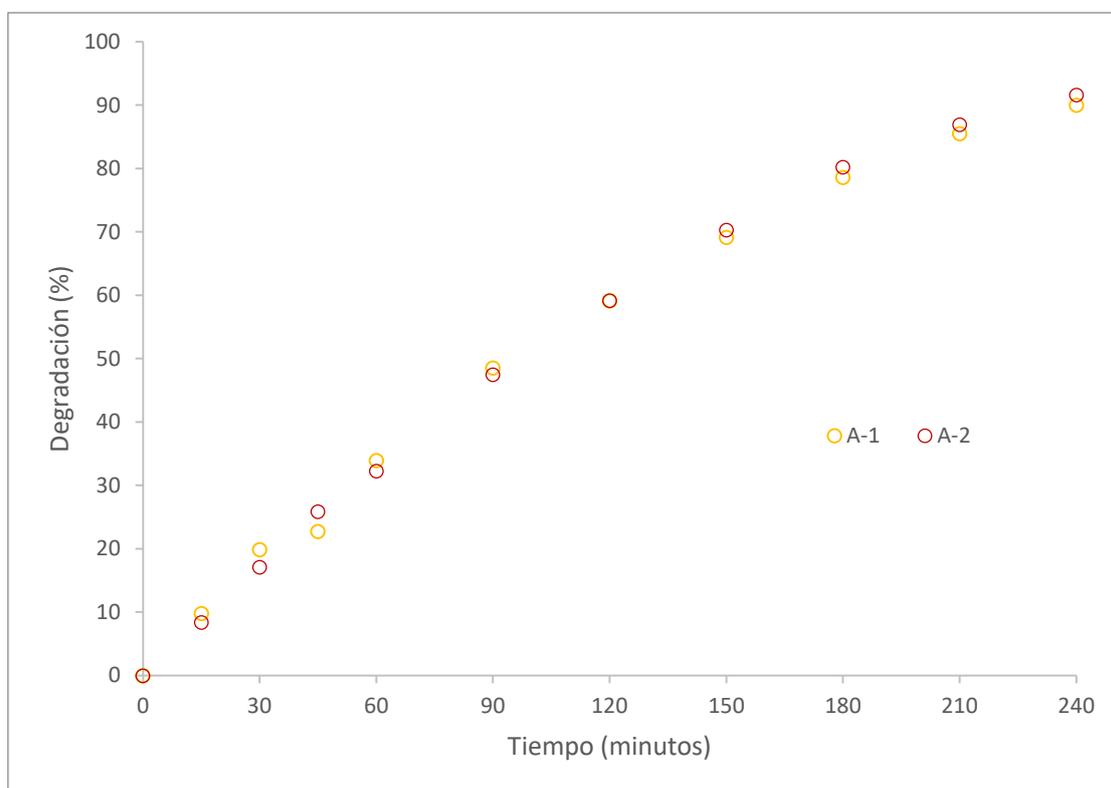


Figura 45. Efecto de la cantidad de material fotoactivo en la degradación del NOR a la intensidad de 600 mA y en presencia de luz.

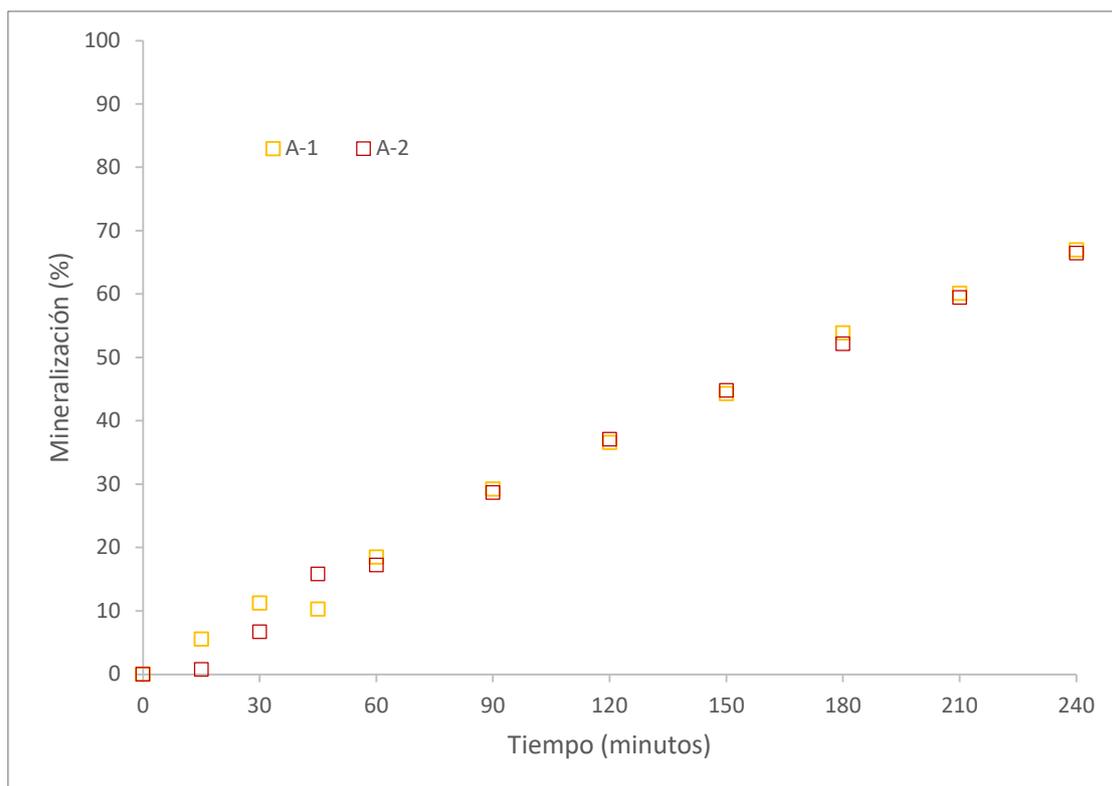


Figura 46. Efecto de la cantidad de material fotoactivo en la mineralización del NOR a la intensidad de 600 mA y en presencia de luz.

A través de los resultados mostrados en las figuras anteriores se puede ver que el comportamiento es muy similar, tanto para la degradación como para la mineralización. Respecto a los rendimientos eléctricos de mineralización, los cuales no se han representado gráficamente, se alcanzaban valores a tiempo final del 4,85% para el ánodo A-2 y del 4,93% para el ánodo A-1 a la intensidad de 600 mA. Es decir, este parámetro también es muy similar. Lo mismo ocurre cuando se comparan los resultados al resto de intensidades.

En conclusión, y dado que la mineralización y la degradación no sufren ninguna variación significativa, el hecho de aumentar los ciclos de impregnación y que el electrodo contenga más material ferrítico no supone una mejora en el proceso de oxidación fotoelectroquímica. Así pues, se descartará el ánodo A-2 para futuras comparaciones, considerándose únicamente el A-1, puesto que un aumento de los ciclos de impregnación supone un aumento del coste de fabricación del material.

5.4.2 Efecto del material del ánodo

Para concluir este apartado, se va a comparar los ánodos ensayados en el presente TFM con otros ánodos ya estudiados por el grupo de investigación y cuyos resultados ya han sido publicados [63]: uno cerámico basado en óxido de estaño dopado con antimonio, que es el mismo material base sobre el cual se impregnan los materiales fotoactivos que dan lugar a los ánodos A-1, A-2 y A-3, y un ánodo BDD. Este último ánodo, tal y como se ha comentado en la introducción, es el que mejores prestaciones ofrece, debido a que los radicales OH^{\bullet} se encuentran altamente fisorbidos, permitiendo alcanzar mineralizaciones más completas. No obstante, estos ánodos son muy caros y difíciles de fabricar. Es por ello que resulta de elevado interés encontrar alternativas.

Para llevar a cabo esta comparación, se van a seleccionar las intensidades de 400 y 600 mA, ya que estas son para las que se dispone de datos de los trabajos previos publicados. En lo que respecta a las condiciones de radiación lumínica, para los ánodos A-1 y A-3 se seleccionan los datos de los ensayos en los que se ha aplicado luz visible, dado que con luz los resultados han sido superiores a los obtenidos sin luz, mientras que para los ánodos BDD y cerámico basado en óxido de estaño los datos representados son en ausencia de luz, puesto que estos ánodos no son fotoactivos. Los parámetros a evaluar de forma gráfica van a ser la evolución temporal de la degradación y mineralización. Por otra parte, para el rendimiento eléctrico se compararán los valores finales de forma escrita.

A continuación, en las Figuras 47 y 48 se muestra la evolución de la degradación del NOR con el tiempo para los cuatro ánodos a las intensidades de 400 y 600 mA, respectivamente.

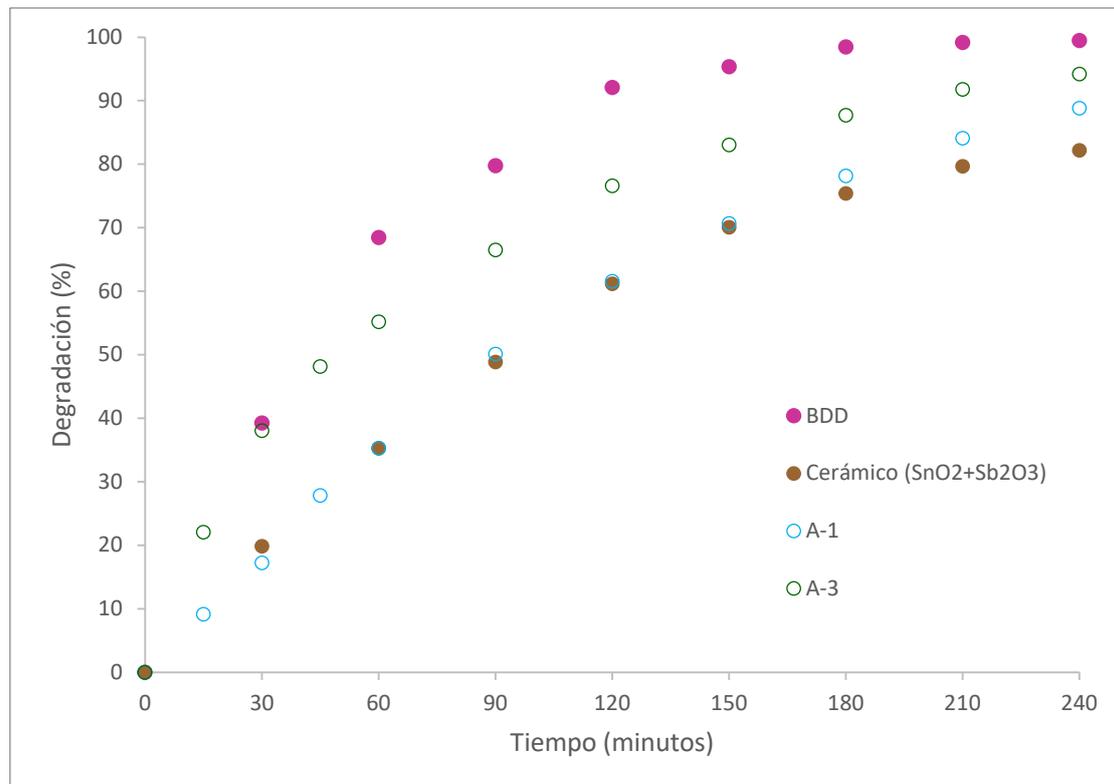


Figura 47. Efecto del material del ánodo en la degradación del NOR a la intensidad de 400 mA.

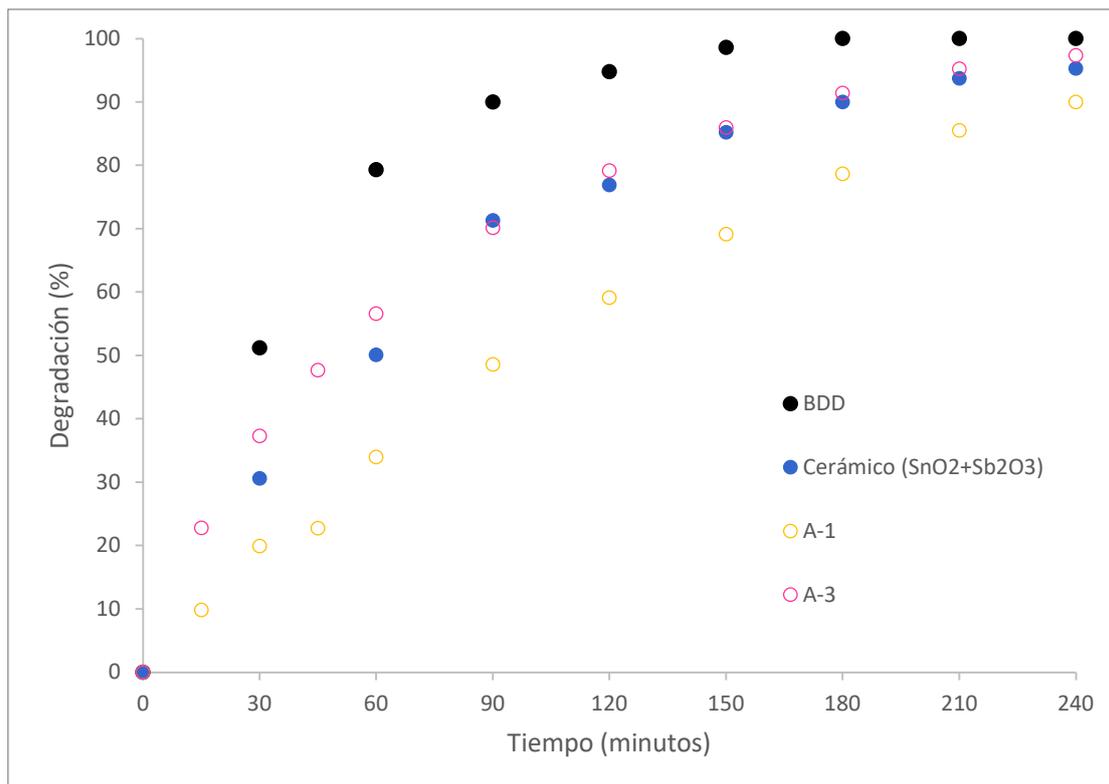


Figura 48. Efecto del material del ánodo en la degradación del NOR a la intensidad de 600 mA.

Si comparamos los resultados entre los dos ánodos ensayados en el presente trabajo, se concluye que el ánodo A-3, correspondiente al tungstato de bismuto, es más fotoactivo que el ánodo A-1, puesto que a ambas intensidades la velocidad de degradación del primero es significativamente más elevada y por lo tanto el efecto de la luz es mayor. Respecto al ánodo cerámico se observa un cambio de comportamiento entre ambas intensidades: mientras que a 400 mA el comportamiento es idéntico al del ánodo A-1 a excepción de los tiempos finales de ensayo, para la intensidad de corriente de 600 mA su comportamiento pasa a aproximarse al del ánodo A-3. Finalmente, con el ánodo BDD, por los motivos comentados al inicio de este apartado, se obtienen los resultados esperados, destacando siempre respecto al resto de materiales, aunque el ánodo A-3 a tiempos finales se aproxima bastante.

En las Figuras 49 y 50 se muestra la evolución de la mineralización con el tiempo para los cuatro ánodos a las intensidades de 400 y 600 mA, respectivamente.

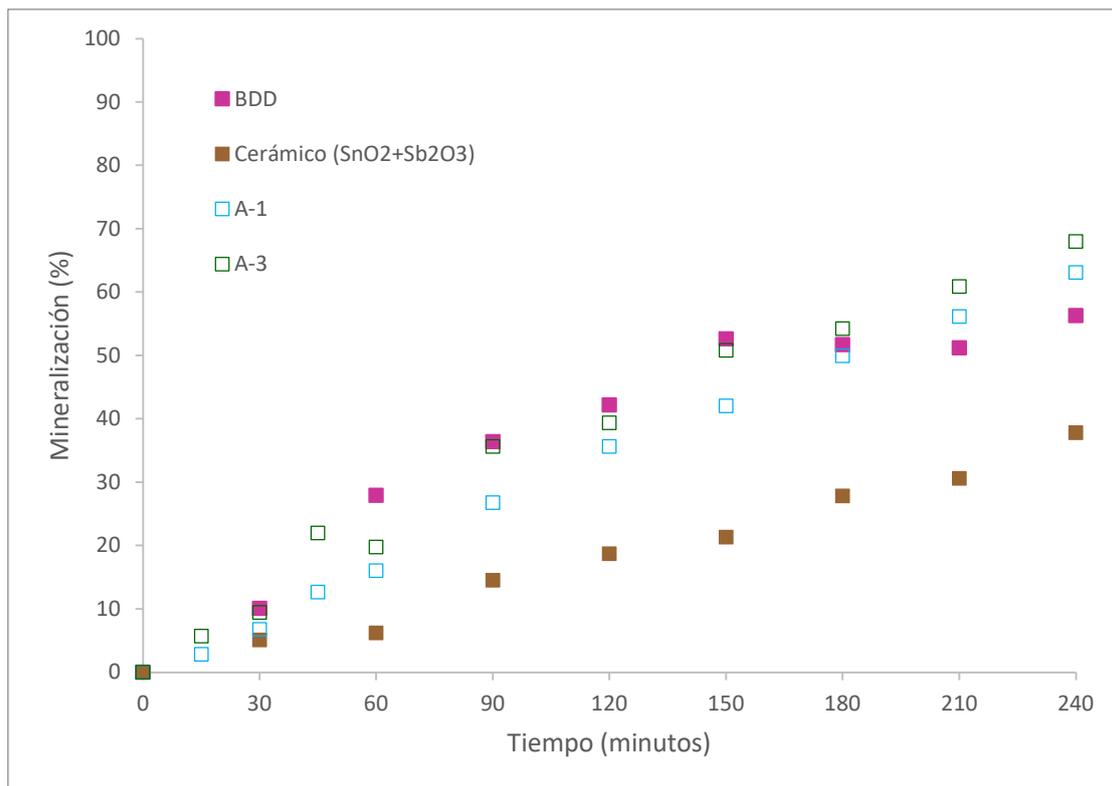


Figura 49. Efecto del material del ánodo en la mineralización del NOR a la intensidad de 400 mA.

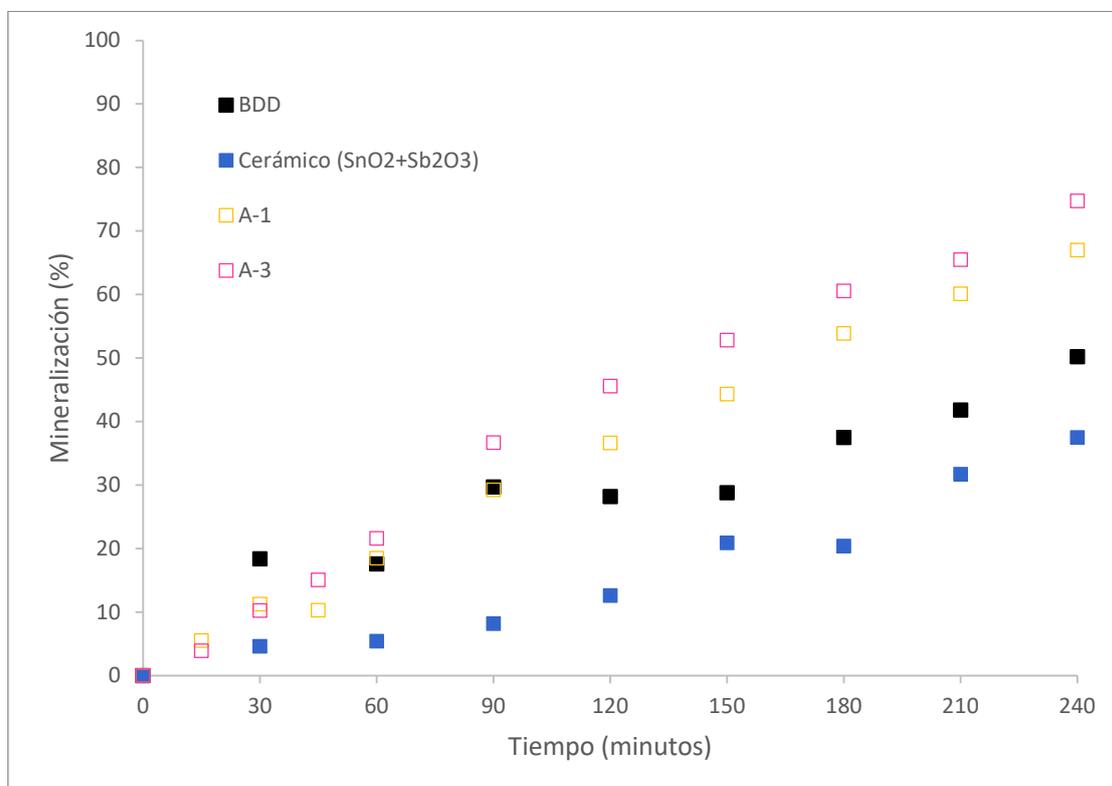


Figura 50. Efecto del material del ánodo en la mineralización del NOR a la intensidad de 600 mA.

Al observar los resultados obtenidos en cuanto a la evolución temporal de la mineralización, se reafirma el hecho de que el ánodo A-3 es más fotoactivo que el A-1. Pero lo más interesante se encuentra al compararlos con el ánodo BDD, ya que ambos llegan a igualar su comportamiento o incluso a superarlo (como ocurre a la intensidad de 600 mA).

Si se hubiese focalizado únicamente en la degradación para seleccionar uno de ellos, se habría escogido el BDD como el mejor de los cuatro. Sin embargo, al tener en cuenta la mineralización este hecho cambia. En este caso, los resultados obtenidos con los ánodos A-1 y en especial A-3 superan a los obtenidos con el BDD.

En referencia con el rendimiento eléctrico de mineralización del NOR, los porcentajes alcanzados son del 7,8%, 3,2%, 6,7% y 7,6% a la intensidad aplicada de 400 mA y del 3,9%, 1,8%, 5% y 5,3% a la intensidad de 600 mA para los ánodos BDD, cerámico, A-1 y A-3, respectivamente. De esta forma se observa que el ánodo A-3 permite lograr un rendimiento eléctrico muy similar al del BDD a la intensidad aplicada de 400 mA o incluso superior a la de 600 mA. Por otra parte, el ánodo que menores rendimientos alcanza en todos los casos es el cerámico.

En resumen, añadir material fotocatalítico al ánodo cerámico mejora su funcionamiento de forma significativa. Por otro lado, haciendo un balance entre degradación y mineralización, se escogería el ánodo A-3 como el óptimo para llevar a cabo la eliminación del norfloxacino. Esto es un dato de elevada relevancia, ya que el simple hecho de igualar al ánodo BDD, por sus características, es todo un logro.

6. CONCLUSIONES

El presente trabajo tiene por objetivo el estudio del efecto del material de electrodo en la oxidación fotoelectroquímica del norfloxacin, empleando tres ánodos diferentes (A-1, A-2 y A-3) y comparando estos con dos previamente estudiados por el grupo de investigación (uno BDD y uno cerámico basado en óxido de estaño y dopado con antimonio). Para ello, se han realizado una serie de estudios basados en el análisis de la evolución con el tiempo del porcentaje de degradación, del porcentaje de mineralización y del rendimiento eléctrico de mineralización.

Así pues, teniendo en cuenta dicho objetivo y tras la finalización de este primer documento referente a la memoria, se han llegado a una serie de conclusiones que se enumeran a continuación:

- Respecto al **estudio de la fotoactividad**, se concluye que los ánodos empleados en el trabajo (A-1, A-2 y A-3) son fotoactivos en el rango del espectro visible ya que, en ausencia de corriente aplicada se ha demostrado que logran conseguir degradar y mineralizar la molécula de NOR. También se ha demostrado que el ánodo A-3 es más fotoactivo. Asimismo, se ha observado que este compuesto no es fotosensible, ya que no se degrada en presencia de luz.
- En referencia al **estudio del efecto de la intensidad**, se ha observado que todos los parámetros se ven influenciados por la intensidad aplicada, logrando velocidades de degradación y de mineralización del NOR más elevadas a la mayor intensidad aplicada, de 800 mA. En cuanto al rendimiento eléctrico de mineralización, el efecto de la intensidad es inverso, ya que al aumentar esta disminuyen los porcentajes de rendimiento alcanzados debido a la magnificación de reacciones parásitas. No obstante, en la evolución de la degradación y especialmente para el ánodo A-1 no se observa un efecto tan significativo para las intensidades de 200, 400 y 600 mA, hecho que no ocurre al analizar el resto de los parámetros.
- Con respecto al **estudio del efecto de la luz**, se constata que el hecho de irradiar con luz visible el material fotoactivo mejora los resultados obtenidos en los distintos parámetros, aunque es cierto que en la degradación este efecto no es significativo o concluyente.
- Respecto al **estudio del efecto de la cantidad de material fotoactivo en el recubrimiento**, se concluye que el hecho de aumentar el número de ciclos de impregnación, y así la cantidad de material fotoactivo no tiene un efecto real sobre el comportamiento del ánodo, ya que mediante el ánodo A-2 (doble capa) se logran resultados muy similares a los obtenidos por el ánodo A-1 (que presenta solo una capa de material fotoactivo). Así pues, el ánodo A-2 se ha descartado ya que aumentar la cantidad de material fotoactivo supone un aumento del coste de fabricación del electrodo sin conllevar una mejora.
- Finalmente, al comparar los resultados obtenidos por los ánodos A-1 y A-3 con otros estudiados por el grupo de investigación como son el BDD y uno cerámico no fotoactivo, se concluye que, si bien en la degradación destaca el ánodo BDD, mediante los ánodos A-1 y A-3 se logran mineralizaciones mayores, especialmente a la intensidad de 600 mA. Por otra parte, el rendimiento eléctrico de mineralización para el ánodo A-3 es muy similar al del BDD a la intensidad de 400 mA mientras que a la de 600 mA el rendimiento eléctrico es significativamente mayor para el ánodo A-3. **Se determina así que los ánodos A-1, y en especial A-3, pueden suponer una potencial alternativa al ánodo BDD.**

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Distribución del agua en la Tierra | Fundación Aquae.” [Online]. Available: <https://www.fundacionaquae.org/principales-datos-del-agua-en-el-mundo/>. [Accessed: 05-Apr-2021].
- [2] “World Bank Group - International Development, Poverty, & Sustainability.” [Online]. Available: <https://www.worldbank.org/en/home>. [Accessed: 05-Apr-2021].
- [3] “Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019: no dejar a nadie atrás - UNESCO Biblioteca Digital.” [Online]. Available: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367304>. [Accessed: 05-Apr-2021].
- [4] Y. Patiño, E. Díaz, and S. Ordóñez, “MICROCONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS: TIPOS Y SISTEMAS DE TRATAMIENTO,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 5, no. 2, pp. 1–20, Apr. 2014.
- [5] M. Janet Gil, A. María Soto, J. Iván Usma, and O. Darío Gutiérrez, “Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos,” 2012.
- [6] D. da Silva Vilar, N. H. Torres, R. N. Bharagava, M. Bilal, H. M. N. Iqbal, G. R. Salazar-Banda, K. I. B. Eguiluz, L. F. R. Ferreira, “Emerging contaminants in environment: occurrence, toxicity, and management strategies with emphasis on microbial remediation and advanced oxidation processes,” in *Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants*, Elsevier, 2021, pp. 1–14.
- [7] P. R. Rout, T. C. Zhang, P. Bhunia, and R. Y. Surampalli, “Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 753, p. 141990, Jan. 2021.
- [8] M. Zhong, T. Wang, W. Zhao, J. Huang, B. Wang, L. Blaney, Q. Bu, G. Yu, “Emerging Organic Contaminants in Chinese Surface Water: Identification of Priority Pollutants,” *Engineering*, Apr. 2021.
- [9] B. Petrie, R. Barden, and B. Kasprzyk-Hordern, “A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring,” *Water Res.*, vol. 72, pp. 3–27, Apr. 2015.
- [10] “Scopus - Analyze search results.” [Online]. Available: <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=6e5cc25ce1561b2b2229b47f0c464d69&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28emerging+contaminants%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=36&count=8164&analyzeResults=Analyze+results&txGid=f71cb5ae04f9d7e8dc40cbe74ff673e1>. [Accessed: 15-Apr-2021].
- [11] P. M. Manage and G. Y. Liyanage, “Antibiotics induced antibacterial resistance,” in *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants*, Elsevier, 2019, pp. 429–448.

- [12] T. Heberer, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data," *Toxicol. Lett.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 5–17, May 2002.
- [13] S. E. Jorgensen and B. Halling-Sorensen, "Editorial: Drugs in the environment," *Chemosphere*, vol. 40, no. 7. Pergamon, pp. 691–699, 01-Apr-2000.
- [14] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, and D. Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes," *Environment International*, vol. 35, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 402–417, 01-Feb-2009.
- [15] R. A. González Fuenzalida and R. Alejandro, "Caracterización y seguimiento de contaminantes emergentes," 2016.
- [16] S. Dey, F. Bano, and A. Malik, "Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination-a global discharge inventory," in *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants*, Elsevier, 2019, pp. 1–26.
- [17] I. Martínez-Alcalá, J. Soto, and A. Lahora, "Antibiotics as emerging pollutants. Ecotoxicological risk and control in wastewater and reclaimed water," *Ecosistemas*, vol. 29, no. 3, pp. 2070–2070, Dec. 2020.
- [18] C. G. Daughton and T. A. Ternes, "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?," *Environmental Health Perspectives*, vol. 107, no. SUPPL. 6. pp. 907–938, 1999.
- [19] J. Elcacho, "Detectan niveles preocupantes de antibióticos en grandes ríos de todo el mundo," *La Vanguardia*, 2019. [Online]. Available: <https://www.lavanguardia.com/natural/20190527/462502103438/detectan-niveles-preocupantes-de-antibioticos-en-grandes-rios-de-todo-el-mundo.html>. [Accessed: 03-Jul-2021].
- [20] R. S. Vardanyan and V. J. Hruby, "Antimicrobial Drugs," in *Synthesis of Essential Drugs*, Elsevier, 2006, pp. 499–523.
- [21] D. C. Hooper and J. Strahilevitz, "Quinolones," in *Mandell, Douglas, and Bennett's Principles and Practice of Infectious Diseases*, vol. 1, Elsevier Inc., 2014, pp. 419–439.
- [22] D. Obrecht, F. Bernardini, G. Dale, and K. Dembowsky, "Emerging New Therapeutics Against Key Gram-Negative Pathogens," in *Annual Reports in Medicinal Chemistry*, vol. 46, Academic Press Inc., 2011, pp. 245–262.
- [23] A. S. Wagman and M. P. Wentland, "Quinolone antibacterial agents," in *Comprehensive Medicinal Chemistry II*, vol. 7, Elsevier Ltd., 2006, pp. 667–696.
- [24] J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, and V. Pérez-Herranz, "Effect of the CuO addition on a Sb-doped SnO₂ ceramic electrode applied to the removal of Norfloxacin in chloride media by electro-oxidation," *Chemosphere*, vol. 249, p. 126178, Jun. 2020.

- [25] "SciFinderⁿ Substance Detail." [Online]. Available: <https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/substance/60e0affad46f674238c4b367/substanceDetails>. [Accessed: 03-Jul-2021].
- [26] G. E. D. A. A. Abuo-Rahma, H. A. Sarhan, and G. F. M. Gad, "Design, synthesis, antibacterial activity and physicochemical parameters of novel N-4-piperazinyl derivatives of norfloxacin," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 17, no. 11, pp. 3879–3886, Jun. 2009.
- [27] Z. Qiang and C. Adams, "Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics," *Water Res.*, vol. 38, no. 12, pp. 2874–2890, Jul. 2004.
- [28] G. Prados-Joya, "Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Antibióticos -Nitroimidazoles- mediante Adsorción sobre Carbón Activado y Tecnologías Avanzadas de Oxidación," 2010.
- [29] N. Ratola, A. Cincinelli, A. Alves, and A. Katsoyiannis, "Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 239–240, pp. 1–18, Nov. 2012.
- [30] S. F. Ahmed, M. Mofijur, S. Nuzhat, A. T. Chowdhury, N. Rafa, M. A. Uddin, A. Inayat, T. M. I. Mahlia, H. C. Ong, W. Y. Chia, P. L. Show, "Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater," *J. Hazard. Mater.*, vol. 416, p. 125912, Aug. 2021.
- [31] M. K. Shahid, A. Kashif, A. Fuwad, and Y. Choi, "Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 442, p. 213993, Sep. 2021.
- [32] D. Saidulu, B. Gupta, A. K. Gupta, and P. S. Ghosal, "A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment based hybrid systems," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105282, Aug. 2021.
- [33] B. S. Rathi and P. S. Kumar, "Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater," *Environ. Pollut.*, vol. 280, p. 116995, Jul. 2021.
- [34] Lenntech, "Adsorción/ Carbon activo - Lenntech," 2018. [Online]. Available: <https://www.lenntech.es/adsorcion.htm>. [Accessed: 08-Jul-2021].
- [35] B. S. Rathi, P. S. Kumar, and P. L. Show, "A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research," *J. Hazard. Mater.*, vol. 409, p. 124413, May 2021.
- [36] A. Huang, M. Yan, J. Lin, L. Xu, H. Gong, and H. Gong, "A Review of Processes for Removing Antibiotics from Breeding Wastewater," *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* 2021, Vol. 18, Page 4909, vol. 18, no. 9, p. 4909, May 2021.
- [37] W. T. Vieira, M. B. de Farias, M. P. Spaolozzi, M. G. C. da Silva, and M. G. A. Vieira, "Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review," *Environ. Chem. Lett.* 2020 184, vol. 18, no. 4, pp. 1113–1143, Apr. 2020.

- [38] D. Saidulu, B. Gupta, A. K. Gupta, and P. S. Ghosal, "A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment based hybrid systems," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105282, Aug. 2021.
- [39] L. Castro-Peña and J. E. Durán-Herrera, "Degradation and decoloration of contaminated water with textile dyes using advanced oxidation processes," *Tecnol. en Marcha*, vol. 27, no. 2, pp. 40–50, 2014.
- [40] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes," *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea*, no. August 2016, pp. 3–26, 2001.
- [41] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment," *Chem. Rev.*, vol. 93, pp. 671–698, 1993.
- [42] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, and D. Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes," *Environ. Int.*, vol. 35, no. 2, pp. 402–417, Feb. 2009.
- [43] W. T. Vieira, M. B. De Farias, M. P. Spaolonzi, M. G. C. Da Silva, and M. G. A. Vieira, "Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media – A critical report," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105748, Aug. 2021.
- [44] C. H. Wu, C. L. Chang, and C. Y. Kuo, "Decolorization of Procion Red MX-5B in electrocoagulation (EC), UV/TiO₂ and ozone-related systems," *Dye. Pigment.*, vol. 76, no. 1, pp. 187–194, Jan. 2008.
- [45] R. Y. Krishnan, S. Manikandan, R. Subbaiya, M. Biruntha, M. Govarthan, and N. Karmegam, "Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A review," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 23, p. 101757, Aug. 2021.
- [46] A. Rubio-Clemente, E. L. Chica, and G. A. Peñuela, "Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater," vol. 16, no. 2, pp. 211–223, 2014.
- [47] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, and I. Oller, "Solar Photocatalytic Processes: Water Decontamination and Disinfection," in *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, Elsevier Inc., 2013, pp. 371–393.
- [48] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, and G. M. Swain, "Electrochemistry and the environment," *J. Appl. Electrochem. 1994 2411*, vol. 24, no. 11, pp. 1077–1091, Nov. 1994.
- [49] Y. Jiang, H. Zhao, J. Liang, L. Yue, T. Li, Y. Luo, Q. Liu, S. Lu, A. M. Asiri, Z. Gong, X. Sun, "Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review," *Electrochemistry Communications*, vol. 123. Elsevier, p. 106912, 01-Feb-2021.
- [50] J. Zhang, Y. Zhou, B. Yao, J. Yang, and D. Zhi, "Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique," *J. Hazard. Mater.*, vol. 418, p. 126313, Sep. 2021.

- [51] Y. Deng and J. D. Englehardt, "Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment," *Waste Manag.*, vol. 27, no. 3, pp. 380–388, Jan. 2007.
- [52] C. Wang, K. Ma, T. Wu, M. Ye, P. Tan, and K. Yan, "Electrochemical mineralization pathway of quinoline by boron-doped diamond anodes," *Chemosphere*, vol. 149, pp. 219–223, Apr. 2016.
- [53] A. I. Del Río García, "ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN, OXIDACIÓN Y OXIDO-REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA APLICADO A LA DECOLORACIÓN / DEGRADACIÓN DE AGUAS DE TINTURA TEXTILES QUE CONTIENEN COLORANTES REACTIVOS CON GRUPOS AZO COMO CROMÓFORO," Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2011.
- [54] M. Panizza, "Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants," *Electrochem. Environ.*, pp. 25–54, 2010.
- [55] Z. Hu, J. Cai, G. Song, Y. Tian, and M. Zhou, "Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 26, p. 100659, Apr. 2021.
- [56] A. Kapałka, G. Fóti, and C. Comninellis, "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment," *J. Appl. Electrochem. 2007 381*, vol. 38, no. 1, pp. 7–16, Sep. 2007.
- [57] C. Comninellis, "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 11–12, pp. 1857–1862, Aug. 1994.
- [58] B. Ohtani, "Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts," *New Futur. Dev. Catal. Sol. Photocatal.*, pp. 121–144, Jan. 2013.
- [59] "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 1, pp. 83–92, 2004.
- [60] W. David Wei, J. S. DuChene, B. C. Sweeny, J. Wang, and W. Niu, "Current Development of Photocatalysts for Solar Energy Conversion," *New Futur. Dev. Catal. Sol. Photocatal.*, pp. 279–304, Jan. 2013.
- [61] Y. J. O. Asencios, V. S. Lourenço, and W. A. Carvalho, "Removal of phenol in seawater by heterogeneous photocatalysis using activated carbon materials modified with TiO₂," *Catal. Today*, Jun. 2020.
- [62] A. Primo and H. García, "Solar Photocatalysis for Environment Remediation," *New Futur. Dev. Catal. Sol. Photocatal.*, pp. 145–165, Jan. 2013.
- [63] J. Mora-Gomez, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, and M. García-Gabaldón, "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," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 208, pp. 68–75, Jan. 2019.
- [64] J. H. Kim, H. E. Kim, J. H. Kim, and J. S. Lee, "Ferrites: emerging light absorbers for solar water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 19, pp. 9447–9482, May 2020.

- [65] K. K. Kefeni, B. B. Mamba, and T. A. M. Msagati, "Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 188, pp. 399–422, Nov. 2017.
- [66] M. Madhukara Naik, H. S. Bhojya Naik, G. Nagaraju, M. Vinuth, H. Raja Naika, and K. Vinu, "Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles in Limonia acidissima juice: Characterization and their application as photocatalytic and antibacterial activities," *Microchem. J.*, vol. 146, pp. 1227–1235, May 2019.
- [67] J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gomez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, and V. Pérez-Herranz, "Synthesis of SnO-Sb₂O₅ ceramic anodes coated with ferrites for the depletion of Emergent Contaminants." "Artículo enviado".

DOCUMENTO 2

PRESUPUESTO

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. PRESUPUESTOS PARCIALES	2
2.1 Costes de personal	2
2.2 Equipos	2
2.3 Materiales y reactivos	4
2.4 Gestión de residuos.....	6
3. PRESUPUESTO TOTAL	7

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Presupuesto parcial de la mano de obra.....	2
Tabla 2. Presupuesto parcial de los equipos.....	3
Tabla 3. Presupuesto parcial de materiales y reactivos.....	4
Tabla 4. Presupuesto parcial de la gestión de residuos.....	6
Tabla 5. Presupuesto total	7

1. INTRODUCCIÓN

El presupuesto para la realización del presente Trabajo de Fin de Máster se ha fraccionado por capítulos, calculando así, en primer lugar, los presupuestos parciales de los conceptos de personal, material inventariable (referente a los equipos de investigación y equipos y aplicaciones informáticas), material fungible (en el que se incluye también los reactivos) y el coste asociado a la gestión de residuos.

Este presupuesto se ha llevado a cabo siguiendo la revisión del 2018 de las recomendaciones en la elaboración de presupuestos en actividades de I+D+i facilitado por el servicio de gestión de I+D+i de la UPV.

Antes de proceder a su cálculo, se deben tener en cuenta unas premisas que se enumeran a continuación:

- Los precios mostrados en los presupuestos parciales de los diferentes conceptos NO incluyen el Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA) del 21%. Este se considerará a la hora de calcular el presupuesto total.
- Se considerará un 15% de gastos generales en los que se incluyen gastos de luz, agua, mantenimiento, etc.
- No se considera para la elaboración del presupuesto el proceso de fabricación de los distintos electrodos empleados, sino directamente el coste de estos.

2. PRESUPUESTOS PARCIALES

2.1 Costes de personal

Para la realización de este proyecto de investigación se ha precisado como personal un estudiante de máster en ingeniería química, una tutora y cotutora con el cargo de titulares de universidad, y un cotutor con el cargo de técnico superior. Teniendo en cuenta las horas dedicadas al proyecto y el coste unitario en función de los cargos extraídos del documento anteriormente indicado, se obtiene el presupuesto parcial del personal, mostrado en la Tabla 1.

Tabla 1. Presupuesto parcial de la mano de obra.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
300	h	Graduado en Ingeniería Química	15,00	4500,00
35	h	Tutora 1	39,00	1365,00
35	h	Cotutora 1	39,00	1365,00
35	h	Cotutor 2	25,00	875,00
Total				8105,00

2.2 Equipos

Se hace referencia a todos los equipos e instrumentos que se han empleado en el laboratorio para el análisis de las muestras, además de los equipos y programas informáticos empleados para la obtención y tratamiento de los datos.

Para elaborar el presupuesto parcial de estos equipos y aplicaciones, no se computa el coste total de estos, sino el coste amortizado, que se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Amortización} = \frac{A}{B} \cdot C \cdot D \quad (\text{Ec.1})$$

Donde A es el número de meses que se va a usar el equipo y/o aplicación en el proyecto; B es el periodo de amortización, que siguiendo las recomendaciones del servicio de gestión de la I+D+i de la UPV es de 10 años para equipos de investigación (120 meses) y 6 años para equipos y aplicaciones informáticas (72 meses); C es el coste total del equipo; y D es el porcentaje de uso del equipo en el proyecto.

Se ha decidido unir los términos *A* y *D* de forma que la multiplicación $A \cdot D$ haga referencia al número de meses efectivos en los que se ha empleado el equipo (*E*). De esta forma, la ecuación sería la siguiente:

$$\text{Amortización} = \frac{E}{B} \cdot C \quad (\text{Ec.2})$$

Para los equipos de investigación se debe tener en cuenta que estos han sido empleados de forma exclusiva en los días de realización de ensayo. Para efectuar el presente trabajo se han realizado un total aproximado de 30 experiencias, llevadas a cabo cada una de ellas en días diferentes. Así pues, asumiendo que un mes tiene 30 días, se concluye que el número de meses efectivos que se han empleado los equipos de investigación es de un mes. Es decir, *E* será igual a un mes. En el caso de equipos y programas informáticos, estos no se han empleado únicamente en los días de realización de ensayos, sino también para el tratamiento de datos y redacción del presente trabajo, considerándose la cantidad de 2,5 meses de uso efectivo. Por lo tanto, *E* será igual a 2,5 meses en este caso.

Teniendo presente lo comentado, se elabora el presupuesto parcial de los equipos, que se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Presupuesto parcial de los equipos.

Cantidad	Unidad	Descripción	Coste total (€)	Precio Unitario (€)	Importe (€)
1	mes	Fuente de alimentación	492,50	4,10	4,10
1	mes	Balanza analítica	995,00	8,29	8,29
1	mes	Agitador magnético	327,00	2,73	2,73
1	mes	pH-metro	514,00	4,28	4,28
1	mes	Espectrofotómetro UV/Vis	7500,00	62,50	62,50
1	mes	Analizador de carbono orgánico total	22000,00	183,33	183,33
1	mes	Ordenador de sobremesa	550,00	7,63	7,63
2,5	mes	Ordenador portátil	702,00	9,75	24,38
Total					297,24

2.3 Materiales y reactivos

En este caso se tiene en cuenta todo material inventariable, además de los reactivos empleados, para los cuales se computa el coste total de los mismos. Este presupuesto parcial se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Presupuesto parcial de materiales y reactivos.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
1	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 50 mL	0,66	0,66
2	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 100 mL	0,69	1,38
1	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 250 mL	0,95	0,95
1	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 500 mL	1,26	1,26
1	Ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 1000 mL	2,12	2,12
1	Ud	Guantes de nitrilo (caja de 100 unidades)	23,90	23,90
1	Ud	Gafas de seguridad	3,74	3,74
1	Ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato con tapón de plástico de 250 mL	7,36	7,36
1	Ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato con tapón de plástico de 500 mL	9,81	9,81
1	Ud	Pipeta graduada de vidrio de 2 mL	1,17	1,17
1	Ud	Pipeta graduada de vidrio de 10 mL	1,41	1,41
2	Ud	Pera de goma con tres válvulas	4,75	9,50
1	Ud	Mortero de vidrio	8,45	8,45
2	Ud	Varilla (imán) magnética plana recubierta de PTFE	1,54	3,08

Tabla 3 (continuación). Presupuesto parcial de materiales y reactivos.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
1	Ud	Varilla recoge imanes de PTFE	11,92	11,92
5	Ud	Cable de conexión banana-banana	5,58	27,90
3	Ud	Pipeta Pasteur graduada hasta 3mL de polietileno, estéril	0,02	0,06
1	Ud	Espátula de cuchara plana de acero inoxidable	1,24	1,24
33	Ud	Botes de plástico	0,50	16,50
15	Ud	Viales de vidrio con boca de rosca	0,11	1,65
1	Ud	Termómetro de varilla	4,57	4,57
1	Ud	Soporte pie de plato	13,54	13,54
2	Ud	Pinza universal de cuatro dedos	6,39	12,78
2	Ud	Multímetro digital	33,18	66,36
2	Ud	Cubeta de cuarzo	87,06	174,12
1	Ud	Electrodo de acero inoxidable	15,80	15,80
1	Ud	Electrodo A-1	23,70	23,70
1	Ud	Electrodo A-2	25,70	25,70
1	Ud	Electrodo A-3	23,70	23,70
1	Ud	Electrodo de referencia (Ag/AgCl)	118,50	118,50
1	Ud	Lámpara de vapor de mercurio	27,49	27,49
1	Ud	Comprimidos norfloxacinó CINFA 400 mg	4,67	4,67
1	Ud	Sulfato sódico (Na ₂ SO ₄) (bote de 5 kg)	87,98	87,98
1	Ud	Ácido sulfúrico 0,1M (bote de 1L)	41,60	41,60
Total				774,57

2.4 Gestión de residuos

En este concepto se tendrá en cuenta el coste de la gestión de los residuos que se generan tras cada una de las experiencias realizadas. Estos se considerarán como residuos desconocidos, ya que durante el proceso de oxidación fotoelectroquímica se pueden formar una serie de compuestos intermedios que pueden poseer una elevada toxicidad y peligrosidad. El presupuesto parcial referente a este concepto se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Presupuesto parcial de la gestión de residuos.

Cantidad	Unidad	Descripción	Precio Unitario (€)	Importe (€)
7,50	kg	Gestión de residuos desconocidos	3,00	22,50
Total				22,50

3. PRESUPUESTO TOTAL

A partir de los presupuestos parciales calculados anteriormente, considerando unos gastos generales del 15% y aplicando el Impuesto Sobre el Valor Añadido del 21%, se calcula el presupuesto total del proyecto de investigación. Este se puede observar en la Tabla 5.

Tabla 5. Presupuesto total.

Descripción	Importe (€)
Presupuesto parcial de la mano de obra	8105,00
Presupuesto parcial de los equipos	297,24
Presupuesto parcial del material	774,57
Presupuesto parcial de la gestión de residuos	22,50
Presupuesto de ejecución material (PEM)	9199,31
15% Gastos Generales	1379,90
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	10579,21
IVA (21%)	2221,63
<i>Presupuesto Base de Licitación (sector público)</i>	<i>12800,84</i>

El presupuesto total de la realización del presente TFM asciende a la cantidad de **DOCE MIL OCHOCIENTOS CON OCHENTA Y CUATRO CÉNTIMOS.**