



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Eliminación de antiinflamatorios no esteroideos mediante oxidación electroquímica con ánodos basados en sustratos textiles.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Bigagli Navarro, Darío

Tutor/a: Cases Iborra, Francisco Javier

Cotutor/a: Molina Puerto, Javier

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

Resumen

En este proyecto se han realizado experiencias de laboratorio para preparar, caracterizar y aplicar electrodos basados en sustratos textiles en las electrolisis diseñadas para la eliminación de un antiinflamatorio no esteroideo. Se ha elegido al Naproxeno.

En concreto, se ha llevado a cabo un estudio de la viabilidad de la eliminación del antiinflamatorio no esteroideo en disoluciones acuosas mediante oxidación electroquímica utilizando ánodos de tejido de carbono (2D), con y sin modificación superficial. Se ha estudiado la influencia de la presencia en la superficie de los electrodos de nanopartículas de platino o de óxido de grafeno reducido con nanopartículas de platino y de la composición electrolítica. Como posibles electrolitos se eligieron las sales de sulfato sódico y de cloruro sódico.

Se han evaluado la carga eléctrica necesaria para la degradación de Naproxeno, la eficiencia en corriente, la energía eléctrica consumida por orden y la estabilidad de los distintos ánodos basados en tejidos, para determinar la viabilidad de estos procesos a mayor escala. Para ello ha sido necesario realizar análisis mediante voltametría cíclica y FESEM para la preparación y caracterización de los electrodos. La cromatografía HPLC ha permitido hacer un seguimiento de las electrolisis mediante el análisis del área del pico cromatográfico de las muestras extraídas durante la electrolisis. Así mismo, se han comparado los resultados de los espectros FTIR-ATR y de los espectros UV-vis antes y después de las electrolisis.

Además, se comparan los resultados con los obtenidos con electrodos tridimensionales (3D) de platino, evaluando las cinéticas de degradación.

El objetivo ha sido valorar las ventajas del uso de electrodos 2D, respecto a los 3D tradicionales, en el diseño de reactores electroquímicos para el tratamiento de este tipo de compuestos a escala piloto. Finalmente, se ha estudiado la viabilidad de la aplicación de estos métodos para la eliminación de aguas residuales que contengan contaminantes emergentes, realizándose una valoración económica y de coste energético de este tratamiento electroquímico.

Abstract

In this project has been performed laboratory experiments to prepare, characterize and apply electrodes based on textile substrates in electrolysis designed to eliminate a nonsteroidal anti-inflammatory as Naproxen.

In particular, it has been studied the feasibility of eliminating the nonsteroidal anti-inflammatory in aqueous solutions by electrochemical oxidation using carbon textile anodes (2D), with and without surface modification. The influence of the presence on the surface of electrodes of platinum nanoparticles or reduced graphene oxide with platinum nanoparticles and the electrolytic composition have been studied. Sodium sulphate and sodium chloride salts have been chosen as possible electrolytes.

Cyclic voltammetry and FESEM analysis have been evaluated the preparation and characterization of the electrodes. It has also been evaluated the electrical load required for Naproxen degradation, current efficiency, the electrical energy consumed by order and the stability of the various textile-based anodes to determine the viability of these processes on a larger scale. HPLC chromatography has analyzed the changes in the composition of the solutions during the electrolysis by analyzing the peak chromatographic area of samples taken during electrolysis. The results of FTIR-ATR spectra and UV-vis spectrum before and after electrolysis have also been compared.

In addition, the results were compared with those obtained with three-dimensional electrodes (3D) of platinum, evaluating degradation kinetics.

The objective has been evaluating the advantages of using 2D electrodes, in respect of traditional 3D, in the design of electrochemical reactors for the treatment of this type of compound on a pilot scale. Finally, the feasibility of applying these methods to eliminate wastewater containing emerging pollutants has been studied, making an economic and energy cost assessment of this electrochemical treatment.

PALABRAS CLAVE EN CASTELLANO: Electroquímica medioambiental; ánodos; Naproxeno; tejido de carbono; óxido de grafeno reducido; nanopartículas de platino.

PALABRAS CLAVE EN INGLÉS: Environmental electrochemistry; anodes; Naproxen; carbón textile; Graphene oxide; platinum nanoparticles.

INDICE

Capítulo 1: Introducción.....	8
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Naproxeno	8
1.2. Tratamientos de aguas contaminadas de naproxeno.	8
1.3. Electrolisis del naproxeno	9
1.5. Objetivos	10
1.6. Tipo de electrodo.....	10
1.7. Electrolito.....	10
1.8. Electrolisis potencioestática o amperostática.....	11
1.9. Oxido de grafeno.....	11
1.10. Voltamperometría cíclica.	12
1.11. Modificaciones del electrodo.	13
Capítulo 2: Materiales, montaje experimental y procedimiento.	14
2. Materiales, montaje experimental y procedimiento.	14
2.1. Tejido de carbón activo.....	14
2.2. Oxido de grafeno (OG)	14
2.3. Agua empleada.....	14
2.4. Tampón	15
2.5. Cloruros.....	15
2.6. Platino	15
2.7. Naproxeno	15
2.8. Montaje experimental.....	15
2.9. Preparación del electrodo.	16
2.10. Preparación de TC+RGO/Pt.....	17
2.11. Proceso solido-líquido.....	17
2.12. Proceso de electrolisis.	19
Capítulo 3: Resultados y conclusiones.....	22
3. Resultados y conclusiones.....	22
3.1. Caracterización.....	22
3.2. Análisis mediante FESEM y EDX.	26
3.3. Parámetros de interés.	52
3.4. Escalado industrial y viabilidad económica.	55
3.4.1. Consideraciones y suposiciones	55
3.4.2. Especificaciones la célula piloto.	56
3.4.3. Escenario 1: Se realiza el escalado y el coste económico de tratar 0,5m ³ empleando el ánodo y el cátodo de tejido de carbón activo.	57

3.4.4.	Costes fijos.....	58
3.4.5.	Costes variables.....	60
3.4.6.	Escenario 2: Sin necesidad de aportar sales para obtener un pH básico de 8,2.....	62
3.5.	Conclusiones.....	64
3.6.	Bibliografía.....	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Celula Swagelok empleada y esquema del montaje.	13
Figura 2: Imagen del óxido de grafeno producido por NanoInnova Technologies SL mediante microscopio electronico de barrido (SEM)	14
Figura 3: Esquema del montaje experimental de la celda de electrolisis y de la empleada en el ensayo.	16
Figura 4: Esquema del montaje del electrodo.	17
Figura 5: Esquema gráfico del proceso de adsorción.	19
Figura 6: Voltagrama de a) Espuma de carbono grafitizada (CF) y (b) CF/Pt (—) y CF/RGO Pt (—) en una disolución tamponada de 230 ppm de NPX (pH = 8.2 de KH_2PO_4 y Na_2HPO_4).	20
Figura 7: Caracterización con CV de un electrodo de TC-RGO-Pt en una disolución tamponada de 230 ppm NPX (pH 8,2 de KH_2PO_4 y Na_2HPO_4), con una velocidad de barrido de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en un rango de 0,3 V a 1,5 V.	20
Figura 8: Composición de voltagramas obtenidos con la célula Swagelok. Los electrodos correspondientes son: (A) TC, (B) TC+Pt, (C) TC+RGO, (D) TC+RGO+Pt.	22
Figura 9: Composición de voltagramas obtenidos con la célula Swagelok. Los electrodos correspondientes son: (A) TC, (B) TC+Pt, (C) TC+RGO, (D) TC+RGO+Pt.	23
Figura 10: Gradiente de elución empleado para el análisis cromatográfico de la disolución de NPX.	24
Figura 11: Picos cromatográficos del NPX a 231 nm tomados con HPLC de la disolución empleada en la electrolisis realizada con electrodo TC-Pt.	24
Figura 12: Espectro UV-visible de las disoluciones iniciales y finales empleada en la electrolisis del naproxeno.	25
Figura 13: Pieza perforada de acero inoxidable sin empaquetamiento empleada para el análisis de UV-vis en el HPLC.	26
Figura 14: Micrografías FESEM de TC (partida 2) antes de la electrolisis. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	27
Figura 15: Micrografías FESEM de TC (partida 2) tras la electrolisis. a) x200, b) x5000, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	28
Figura 16: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC antes de la electrolisis.	29
Figura 17: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC tras la electrolisis.	29
Figura 18: Comparación análisis EDX de muestras de TC antes de la electrolisis y TC tras la electrolisis.	30
Figura 19: Micrografías FESEM de TC-RGO antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	31
Figura 20: Micrografías FESEM de TC-RGO antes de la electrolisis. a) x200000, b) x300000, c) x400000, d) x500000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	32
Figura 21: Micrografías FESEM de TC-RGO tras la electrolisis. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	33
Figura 22: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-RGO antes de la electrolisis.	34
Figura 23: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-RGO tras la electrolisis.	35
Figura 24: Comparación análisis EDX de muestras de TC-RGO antes de la electrolisis y TC-RGO tras la electrolisis.	36
Figura 25: Micrografías FESEM de TC-Pt antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	37
Figura 26: Micrografías FESEM de TC-Pt antes de la electrolisis. a) x200000, b) x300000, c) x400000, d) x500000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	38

Figura 27: Micrografías FESEM de TC-Pt tras la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	39
Figura 28: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-Pt antes de la electrolisis.	40
Figura 29: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-Pt tras la electrolisis.	41
Figura 30: Comparación análisis EDX de muestras de TC-Pt antes de la electrolisis y TC-Pt tras la electrolisis.	42
Figura 31: Micrografías FESEM de TC-Pt antes de la electrolisis (a, b) y TC-Pt tras la electrolisis (c, d). a), c) x 50; b), d) x 200. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: AsB (electrones retrodispersados).	43
Figura 32: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.....	44
Figura 33: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: SE2.....	45
Figura 34: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: AsB (electrones retrodispersados).	46
Figura 35: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis. a) x200000, b) x300000, c) x400000, d) x500000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens	47
Figura 36: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt tras la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.	48
Figura 37: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-RGO-Pt sin electrolisis.	49
Figura 38: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-RGO-Pt con electrolisis.	50
Figura 39: Comparación análisis EDX de muestras de TC-RGO-Pt sin electrolisis y TC-RGO-Pt con electrolisis.	51
Figura 40: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis (a, b) y TC-RGO-Pt tras la electrolisis (c, d). a), c) x 50; b), d) x 200. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: AsB (electrones retrodispersados).	52
Figura 41: Cinética de adsorción de los electrodos de tejido de carbón activo sin y con modificación superficial.	54
Figura 42: Representación de C/CO frente a la carga A·h·L-1 para la degradación de disoluciones de naproxeno (20 mg/L) empleando diferentes materiales como ánodo.	55

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Datos y estructura molecular del naproxeno. Datos de (Raffaele Marotta, 2013) e imagen de (Zirui Yu, 2008).	8
Tabla 2: Composición elemental del óxido de grafeno producido por Nanoinnova Technologies SL analizada mediante EDX.	14
Tabla 3: Valores de los parámetros de interés para los electrodos de: platino, TC, TC-RGO, TC-Pt y TC-RGO-Pt.	53
Tabla 4: parámetros y dimensiones de la célula piloto prototipo.	56
Tabla 5: Inversión inicial: costes materiales y equipo.	58
Tabla 6: Inversión inicial por año según su vida útil.	59
Tabla 7: Coste por cada personal contratado.	59
Tabla 8: Coste de personal según el metro cúbico tratado.	60
Tabla 9: Coste del tiempo dedicado por el personal a la electrolisis por metro cúbico.	60
Tabla 10: Costes variables: materiales y energéticos.	60
Tabla 11: Costes energéticos asociados al proceso de electrolisis.	61

Tabla 12: Costes variables por metro cúbico.	62
Tabla 13: Costes totales por metro cúbico de agua tratado.	62
Tabla 14: Escenario 2. Costes variables: materiales y energéticos.	62
Tabla 15: Escenario 2. Costes variables por metro cúbico.....	63
Tabla 16: Escenario 2. Costes totales por metro cúbico de agua tratado.	63

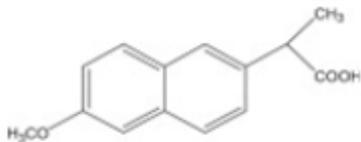
Capítulo 1: Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Naproxeno

Se trata de un medicamento antiinflamatorio no esteroideo (AINE) de los más usados a nivel mundial, su molécula y algunos parámetros de interés se muestran en la Tabla 1: Datos y estructura molecular del naproxeno. Datos de (Raffaele Marotta, 2013) e imagen de (Zirui Yu, 2008). El nombre químico del naproxeno es el ácido (+)-6-metoxi-alfa-metil-2-naftalenacético. Es un compuesto liposoluble, tiene muy baja solubilidad en agua y dicha solubilidad aumenta a pH básico. A lo largo de la última década se ha relacionado con riesgos cardiovasculares (Sondergaard KB, 2017). Debido a la alta demanda de este medicamento, también se ha visto incrementada su participación en la contaminación de lagos, ríos y aguas subterráneas, suponiendo un problema medioambiental (Juan Camilo Lancheros, 2019).

Tabla 1: Datos y estructura molecular del naproxeno. Datos de (Raffaele Marotta, 2013) e imagen de (Zirui Yu, 2008).

Compuesto	CAS no.	Estructura molecular	Masa molecular (g/mol)	Log K _{ow}	pK _a	Solubilidad en agua (mg/L a 25°C)
Naproxeno	22204-53-1		230	3,18	4,15	15,9

1.2. Tratamientos de aguas contaminadas de naproxeno.

Un estudio investigó la degradación del naproxeno mediante el empleo de ultrasonidos (630 kHz) bajo diferentes condiciones. Se estudió que parámetros (concentración y potencia de los ultrasonidos) tenían una mayor eficiencia. Siendo capaz de eliminar el naproxeno mediante radicales ·OH provenientes de la disociación del agua y el oxígeno. Este método conseguía buenos resultados de degradación de naproxeno en disolución en concentraciones altas y con un potencial de los ultrasonidos altos, pero el método no era capaz de reducir de forma significativa la demanda química de oxígeno (Silva-Agredo, 2013).

Posteriormente, un estudio trata el método de la foto degradación del naproxeno empleando como catalizador un óxido de aluminio (Al₂O₃) sintetizado por tres métodos distintos: Sol-Gel estándar, Sol-Gel modificado y precipitación. Se realizó un proceso de reacción foto catalítica en una disolución de 40 ppm de naproxeno en agua pura. El resultado óptimo en la degradación de naproxeno, se obtuvo

con el catalizador sintetizado mediante Sol-Gel estándar, llegando a degradar más de un 80% del naproxeno en 30 horas (Valencia, 2020).

1.3. Electrolisis del naproxeno

Al tratarse de un producto farmacéutico ampliamente extendido, que recientemente ha generado un problema medio ambiental, como se comentó previamente, se pueden hallar estudios similares que trabajan con esta molécula.

Se han desarrollado estudios de la eliminación de naproxeno en disolución a través de métodos físicos como la adsorción (Zirui Yu, 2008) y la fotólisis (Raffaele Marotta, 2013). También existen precedentes de estudios de eliminación del naproxeno mediante métodos electroquímicos (Gabriela Coria, 2016), donde realizan una comparativa de distintos electrodos: Pt, basados en RuO₂, basados en IrO₂ o diamante dopado con boro (BDD) como ánodos, en medio ácido y con sal de perclorato como electrolito fondo por comportarse de forma inerte en este medio, y como mecanismo oxidativo, la generación del radical OH.

De forma reciente, se ha estudiado el empleo de estos electrodos de tejido de carbono con modificación de la superficie para el tratamiento de contaminantes que se encuentran, comúnmente, en aguas. Los contaminantes para los cuales se comprobó su desempeño fueron un colorante que contenía el grupo azo y un grupo naftaleno (Hanene Hamous A. K., 2021) y la atrazina, empleada, generalmente, como herbicida (Hanene Hamous A. K., 2022).

De igual forma se trabaja con una célula sin separación de compartimentos. La conexión eléctrica se realiza a través de dos placas de titanio entre las cuales se coloca el electrodo textil. El Ti presenta la ventaja de poseer una alta resistencia a la corrosión en comparación con otros materiales metálicos convencionales (Cu, acero, etc.).

1.4. Hipótesis

- Los métodos electroquímicos son adecuados para la eliminación de este tipo de fármaco.
- Los electrodos con recubrimiento de óxido de grafeno y deposición de partículas de platino presentan: un menor consumo eléctrico y energético que otros electrodos alternativos y también una menor degradación del electrodo durante el proceso de la electrolisis.

Esta hipótesis está fundada en los estudios previos de tratamiento de aguas contaminadas de colorantes (Hanene Hamous A. K., 2021) y pesticidas (Hanene Hamous A. K., 2022).

- Durante el proceso experimental los resultados obtenidos no concordaban con los antecedentes de estos electrodos, por ello, se planteó y se comprobó la hipótesis de que la adsorción del naproxeno en tejido de carbono fuese mayor de lo esperado.

1.5. Objetivos

El presente trabajo tratará del análisis de datos obtenidos de una serie de experimentos realizados con distintas condiciones de trabajo relacionadas con la degradación electroquímica del naproxeno mediante métodos electroquímicos. Entre estas condiciones veremos el efecto de la variación de las siguientes variables:

- Tipo de electrodo
- Tipo de proceso solido-liquido.
- Electrolisis potencioestática o amperostática.

Se pretende conocer las capacidades de un electrodo textil y las condiciones de trabajo donde sea óptimo para la degradación del naproxeno mediante electrolisis. Para ello, se realizará la comparativa de los diversos escenarios que se plantean.

La finalidad del estudio es su aplicabilidad en la industria, por ello, después de establecer las condiciones óptimas de trabajo, se realiza un estudio económico de su implementación a escala industrial a partir de un prototipo piloto.

1.6. Tipo de electrodo

En la superficie del electrodo tiene lugar la reacción, en nuestro caso, la degradación del naproxeno mediante su oxidación/reducción. El tejido del cual se conforman los electrodos para este propósito es un tejido de carbón activo.

Según el pretratamiento realizado en el tejido de carbón activo se distinguen cuatro tipos de electrodos empleados:

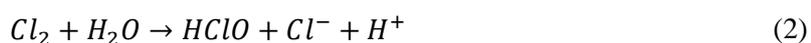
- Tejido de carbono
- Tejido de carbono con óxido de grafeno reducido.
- Tejido de carbono con nanopartículas de platino.
- Tejido de carbono con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de platino.

El electrodo textil está tomando cada vez más importancia en aplicaciones electroquímicas, debido a su componente biodegradable (tejido de carbón activado), sostenible y de un menor coste que electrodos de materiales metálicos, otra ventaja sobre los metálicos es su versatilidad dimensional, que abre la posibilidad a conformar nuevos sistemas electrolíticos.

1.7. Electrolito

Se contrasta el comportamiento de los electrodos en un medio con cloruros proporcionado por la adición de la sal de cloruro de sodio, y sulfato de sodio, que favorece la disociación del NaCl y también se ve implicado en el proceso oxidativo. En estudios previos de electrólisis empleando también electrodos de tejido de carbono se obtuvo una mayor velocidad de degradación en presencia

de cloruros. El ion cloruro se transforma en ácido hipocloroso (HClO) y participa en la oxidación produciéndose un mecanismo adicional de la oxidación de la molécula de naproxeno. El ion cloruro puede ser oxidado a cloro gas (Cl₂) en el ánodo (Ec. 1). Posteriormente, el cloro generado reacciona con el agua produciéndose el HClO (Ec. 2). Además, el proceso de oxidación tiene una aportación de radical hidroxilo que colabora en la destrucción de la molécula de naproxeno (Hanene Hamous, 2022).



La eficacia del NaSO₄, además de proporcionar una adecuada conductividad al medio, se debe al ion SO₄²⁻ que puede ser oxidado en el ánodo a ion persulfato (Ec. 3). Debido a su gran reactividad, el ion persulfato puede reaccionar con compuestos orgánicos y por ello se incrementa la degradación del óxido de grafeno (F.C. Moreira, 2017).



1.8. Electrolisis potencioestática o amperostática.

Los parámetros de mayor interés durante la electrolisis son: el tiempo, la intensidad de corriente y el potencial eléctrico. Tanto la intensidad de corriente como el potencial eléctrico pueden ser controlados durante el proceso electroquímico.

En el presente proyecto, la forma mayoritaria en la que se ha procedido ha sido fijando un potencial y, por tanto, dejando que la intensidad variase para que el potencial eléctrico se mantuviese en un valor de 1,8 V (frente a Ag/AgCl). También se realizó la comprobación del proceso amperostático, fijando la intensidad de corriente, a un valor promedio de lo obtenido de forma potencioestática y permitiendo que el potencial eléctrico variase. Este tipo de ensayo donde se mide como varía la intensidad de corriente con un potencial fijo en función del tiempo y de la forma contraria, donde se mantiene una intensidad constante y se mide como varia el potencial eléctrico frente al tiempo se conocen como técnicas de cronoamperometría y cronopotenciometría, respectivamente.

1.9. Oxido de grafeno

El grafeno es un material que se descubrió hace relativamente poco tiempo, fue en 2004 cuando los investigadores A.K. Geim y K.S. Novoselov, lograron aislar por exfoliación mecánica una monocapa atómica del grafito (Firsov, 2004) y fue por tales logros por los que se les concedió el premio Nobel

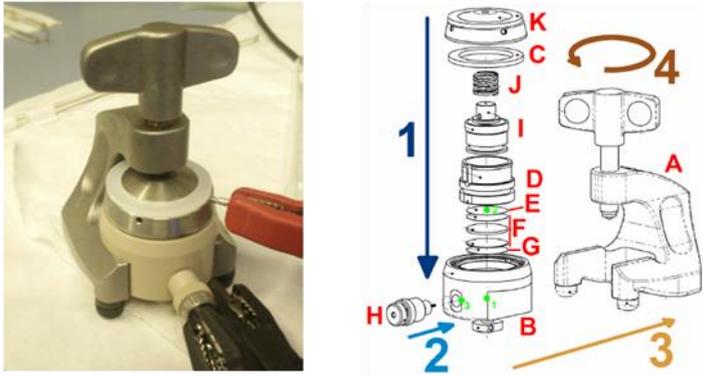
de Física en 2010 (Geim, 2011). Actualmente, el grafeno se encuentra en auge debido a que este material posee características excepcionales por lo que se ha visto rápidamente empleado en diversos campos (Novoselov, 2012), como en dispositivos electrónicos de alta velocidad con y sin carga, supercondensadores, aplicaciones en el campo de la medicina, en la conformación de sensores y diodos emisores de luz, etc. y las dos aplicaciones en las que se empleará en el presente proyecto, para elaborar un material compuesto y en electrólisis (Ferrari, 2015).

En cuanto a las propiedades del grafeno, cabe destacar que ha superado en algunas de ellas a cualquier otro material conocido: movilidad de los electrones a temperatura ambiente de $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Mayorov, 2011); un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia intrínseca de 130 GPa (Lee, 2008); impermeabilidad completa a cualquier gas (Bunch, 2008); capacidad de sostener densidades de corriente eléctrica extremadamente altas (un millón de veces mayor que el cobre) (Moser, 2007); una superficie específica alrededor de $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y una fácil funcionalización química (Novoselov, 2012).

Uno de los métodos y el primero que se empleó para la obtención de grafeno es la exfoliación mecánica (Firsov, 2004), también se puede obtener mediante otros métodos: la deposición química de vapor (CVD) o los métodos químicos (Virendra Singh, 2011) (Caterina Soldano, 2010) (Park, 2009) como por ejemplo, el método Hummers para el óxido de grafeno. En nuestro caso el óxido de grafeno resulta de interés debido a que los grupos funcionales que presenta ayudan a su fijación sobre materiales textiles. Para realizar este procedimiento se parte del óxido de grafeno (OG), que carece de sus propiedades conductoras, y estas pueden ser retornadas con la reducción, obteniendo el óxido de grafeno reducido (RGO). Realizando esta reducción de forma electroquímica se obtiene un recubrimiento óptimo y uniforme, de esta forma evitamos el empleo de productos y posibles subproductos que supondrían un mayor coste del proceso (Dreyer DR, 2010).

1.10. Voltamperometría cíclica.

Comúnmente se emplea la voltamperometría cíclica (*Cyclic Voltametry*, CV) como método de electroanálisis mediante el cual se puede llegar a apreciar el comportamiento de un electrodo en una disolución de carácter conocido midiendo como varía la intensidad cuando se modifica el potencial, pudiendo obtener la caracterización del electrodo. Para poder obtener voltagramas con un perfil mejor definido en casos en los que el electrodo tenga una caída óhmica que dificulte el análisis, se puede emplear una célula Swagelok que puede reducir dicha pérdida de carga. Como se muestra en la Figura 1 el montaje de esta célula es en forma de “sándwich” por lo que el flujo de corriente tiene lugar de forma transversal a la superficie del electrodo que se encuentra compactada con la siguiente estructura compuesta por: un contacto de oro/ electrodo de trabajo/ electrolito/ contraelectrodo/ contacto de oro, siendo el electrolito un papel de filtro de fibra de vidrio saturado con ácido sulfúrico 0,1M.



Celdas test EL-CELL®

Figura 1: Celula Swagelok empleada y esquema del montaje.

Para una obtención de un recubrimiento más homogéneo y con mejor dispersión, tanto del RGO como de las partículas de platino, se empleó el método de la voltamperometría cíclica para realizar la síntesis de estos materiales sobre el electrodo textil, en este caso utilizando una célula electroquímica troncocónica convencional.

1.11. Modificaciones del electrodo.

La selección correcta de un electrodo para un proceso industrial tiene un gran impacto, ya que, dependiendo de las características del electrodo para realizar ese mismo proceso, el coste puede variar ampliamente. Es por ello por lo que, en la continua búsqueda de electrodos más eficientes, se están investigando conformados de diversas formas y con tratamientos superficiales que le aporten unas características mejoradas. Un mismo electrodo con un depósito de un material, presentará características diferentes si la deposición se realiza mediante un método u otro (Rodríguez Rodríguez, 2021) (J. Molina, 2013).

En el presente trabajo, se modificó la superficie del electrodo mediante una síntesis de RGO y una deposición de nanopartículas de platino, en ambas, aunque con parámetros de funcionamiento diferentes, se empleó la voltamperometría cíclica para realizar el procedimiento, ya que se obtiene un recubrimiento y una dispersión de nanopartículas más homogéneo (J. Molina, 2013).

Capítulo 2: Materiales, montaje experimental y procedimiento.

2. Materiales, montaje experimental y procedimiento.

En este apartado se presentarán los materiales empleados como su procedencia, el montaje experimental que se llevó a cabo para realizar el proceso y la metodología empleada para la obtención de los resultados del análisis de este trabajo.

2.1. Tejido de carbón activo.

Los electrodos textiles de carbón activados Flexzorb™ FM10 obtenidos de Chemviron Carbon, se empleó tejido de dos partidas diferentes, la partida 1 con una resistencia superficial promedio de $50 \Omega/\square$ y la partida 2 con una resistencia superficial de $20 \Omega/\square$.

2.2. Oxido de grafeno (OG)

El proveedor del OG es Nanoinnova Technologies SL (España). Las características del material son las siguientes: pérdida del 11,9% de masa a 100°C (por debajo de nuestros rangos de trabajo ya que se realiza a temperatura ambiente); se tiene por análisis ICP-OES que el residuo de Mn es de 0,05% y por SEM y EDX la Figura 2 de la superficie del OG y su composición elemental en la Tabla 2.

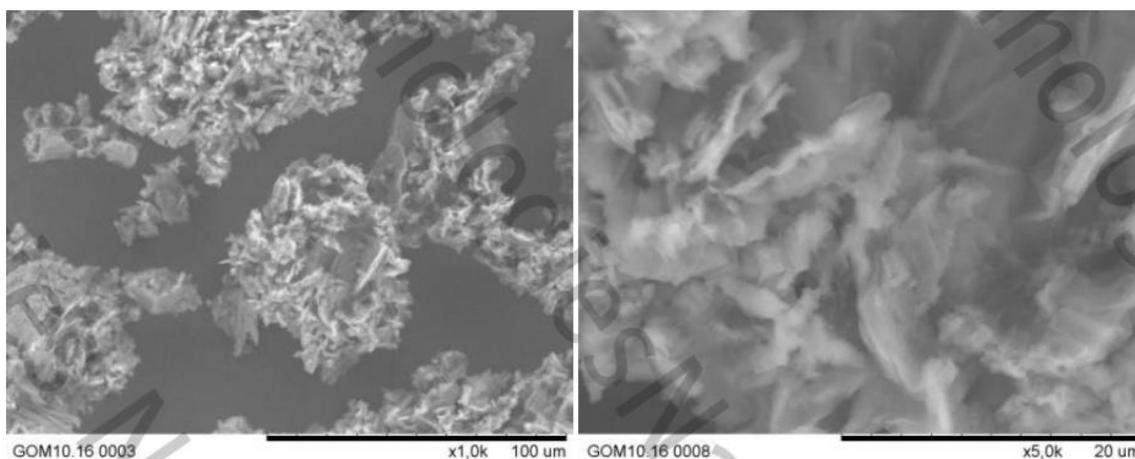


Figura 2: Imagen del óxido de grafeno producido por Nanoinnova Technologies SL mediante microscopio electrónico de barrido (SEM)

Tabla 2: Composición elemental del óxido de grafeno producido por Nanoinnova Technologies SL analizada mediante EDX.

	%C	%H	%N	%S	%O
OG	51,25	2,19	0,31	0,86	43,99

2.3. Agua empleada

Toda el agua que se emplea para la realización de la parte experimental proviene de uso de un sistema de Millipore Milli-Q que proporciona un agua con una resistividad de 18,2 M Ω ·cm.

2.4. Tampón

Fue necesario ajustar el pH en torno a 8 para facilitar la disolución del NPX en agua, para lo que se empleó una sal de NaH₂PO₄·H₂O y de Na₂HPO₄·H₂O. El proveedor de ambos reactivos es Merck. Para realizar la disolución con un pH cercano a 8 se empleó las concentraciones de 9,199 g/L de NaH₂PO₄·H₂O y 11,87 g/L de Na₂HPO₄·H₂O.

2.5. Cloruros

Se pretende emplear un medio con cloruros, por lo que a la disolución que se empleó en la electrolisis se le añade el par de sales de NaCl y Na₂SO₄, esta última asegura una adecuada conductividad de la disolución. El proveedor del NaCl es Fluka y del Na₂SO₄ Carlo Erba. La concentración de las sales en la disolución a tratar son 5 mM de NaCl y 0,1 M de Na₂SO₄.

2.6. Platino

El precursor de platino empleado para la deposición de partículas sobre el electrodo es el ácido hexacloroplatinico (IV)-hexahidrato para síntesis, provisto por Merck.

2.7. Naproxeno

El naproxeno en formato polvo con un 98% de riqueza fue provisto por la empresa Aldrich. La disolución que se emplea en la electrolisis contenía una concentración de NPX de 20 ppm en 50 ml.

2.8. Montaje experimental.

El esquema del montaje empleado en la electrolisis del naproxeno, junto a la comparativa del sistema montado en el laboratorio se muestra en la Figura 3.

El sistema consta de una sola célula electroquímica de tipo troncocónica, en la cual se introduce:

- **Electrodo de referencia:** Para todos los experimentos se empleó el electrodo de referencia Ag/AgCl (3,5 M).
- **Electrodo de trabajo:** Actúa como ánodo, por tanto, será la superficie sobre la cual ocurre la oxidación. Está conformado por los 4 tipos diferentes de electrodos ya mencionados y adicionalmente uno de platino (Pt, TC, TC-Pt, TC-RGO o TC-RGO-Pt)
- **Contraelectrodo:** Actúa como cátodo, por tanto, será la superficie sobre la cual ocurre la reducción. Está conformado por un hilo de platino enrollado formando una espiral.

Los electrodos se conectan mediante cables a un potenciostato, y este a su vez, a un ordenador donde se registran las medidas.

La célula troncocónica se sitúa sobre un agitador magnético, en la cual se introduce un imán agitador para tener agitación forzada en el sistema.

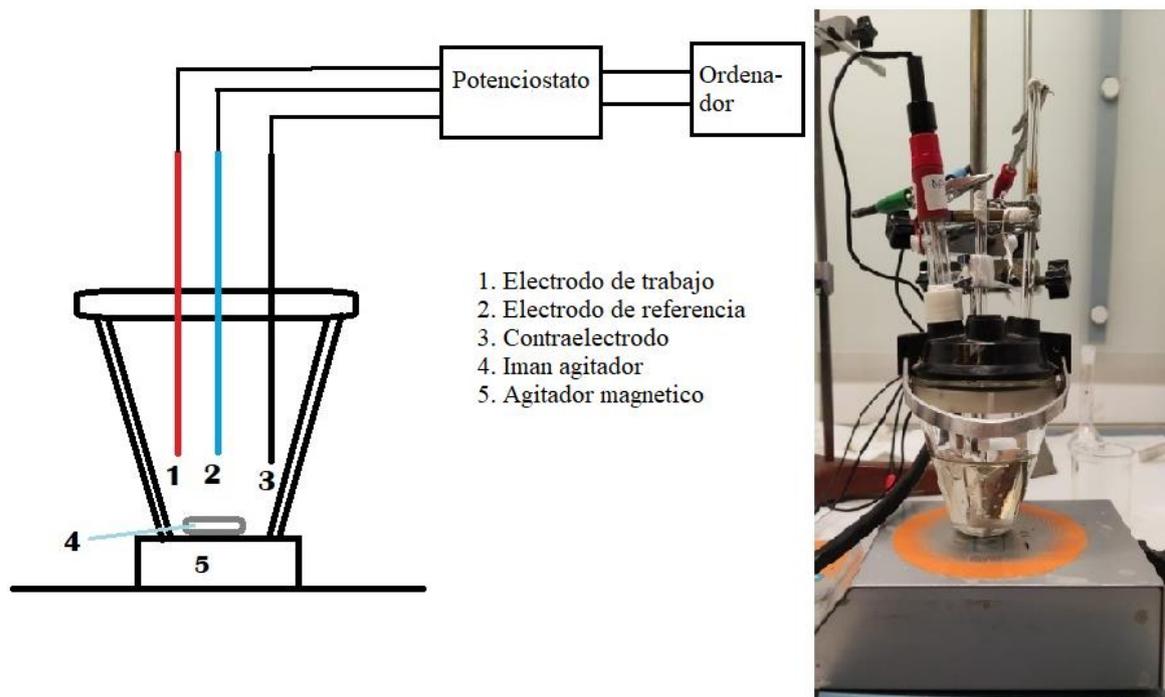


Figura 3: Esquema del montaje experimental de la celda de electrolisis y de la empleada en el ensayo.

Como fuente de alimentación y equipo de medida se emplea un potenciostato/ galvanostato/ ZRA de Gamry modelo Interface 1010 E.

En cuanto a los electrodos de trabajo, tendremos las cuatro configuraciones de electrodo de tejido de carbono y el adicional de platino, previamente mencionados. El electrodo de platino nos aporta una referencia del funcionamiento de la degradación del naproxeno mediante electrolisis. A continuación, se detalla el proceso de síntesis realizado sobre los de tejido de carbón activo.

2.9. Preparación del electrodo.

Con la finalidad de que los datos de las diferentes electrolisis fuesen comparables, se empleó en todas las electrolisis el tejido de carbón activo con un área superficial efectiva 2 cm^2 (1 cm^2 por cada lado), para ello se envolvió parcialmente el electrodo con teflón dejando en un extremo la superficie requerida, y por el otro extremo el tejido suficiente para poder realizar el contacto eléctrico mediante las placas de Titanio (al menos 1 cm^2). Dichas placas de Ti se mantienen en contacto con el tejido de carbono mediante el uso de unas pinzas que ejercen presión sobre el electrodo. La pinza que sujeta el electrodo está unida a un hilo de cobre que se encuentra introducido en un capilar, quedando por el otro extremo suficiente hilo de cobre como para realizar el contacto eléctrico, en la Figura 4 se muestra un esquema del resultado. En el caso del contraelectrodo, se introduce el hilo de platino en el interior del capilar hasta hacer contacto eléctrico con el hilo de cobre.

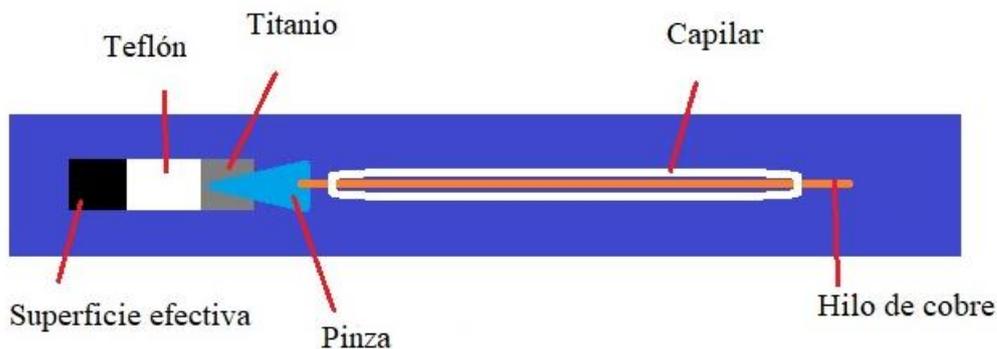


Figura 4: Esquema del montaje del electrodo.

2.10. Preparación de TC+RGO/Pt.

La síntesis del óxido de grafeno reducido (RGO) y las nanopartículas de Pt se realizó mediante el método potencio dinámico mediante voltamperometría cíclica (CV) a temperatura ambiente con un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 empleando una célula troncocónica. Para ambos procesos se empleó el mismo electrodo de referencia de Ag/AgCl (3,5 M). Detallando las condiciones de la síntesis de RGO, se dispersaron $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de OG en una disolución en base acuosa que contiene $0,1 \text{ M}$ de LiClO_4 con ayuda de ultrasonidos, ya que el OG tiende a aglomerarse en multicapas de óxido de grafeno. Los parámetros para la CV en la síntesis del RGO son: un rango de potencial de $-1,6 \text{ V}$ hasta $0,6 \text{ V}$ para 20 ciclos con una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Como contra electrodo (CE) se empleó un hilo de platino.

Para la síntesis de platino, ya fuese sobre RGO o directamente sobre TC, se emplearon las mismas condiciones: un rango de potencial de $+0,4 \text{ V}$ hasta $-0,25 \text{ V}$ durante 20 ciclos con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y una disolución en base acuosa que contenía 5 mM de $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $0,5 \text{ M}$ de H_2SO_4 . En este caso, como contra electrodo se usó un cilindro de acero inoxidable de $4,5 \text{ cm}$ de alto y $3,5 \text{ cm}$ de ancho, por el cual se introduce el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, el contra electrodo se sujeta mediante una pinza (con montaje similar al electrodo de trabajo Figura 4, pero sin emplear las placas de titanio). Antes de cada síntesis, las disoluciones empleadas se purgan con N_2 durante 30 minutos. Para la disolución de OG, durante la síntesis de RGO, se mantiene un leve burbujeo de N_2 en el seno de la disolución para evitar que el OG precipite. En el caso de la disolución que contiene platino no es necesario el burbujeo por lo que se mantiene un flujo de N_2 para conservar la condición de atmósfera inerte. Una vez finaliza el proceso de la CV, se extrae el electrodo de la disolución, se lava y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

2.11. Proceso sólido-líquido.

Es necesario comprender como ocurre el proceso que se está estudiando para poder realizar la comparativa con otros electrodos, ya sea frente a tejido de carbón activo o bien alternativas

comerciales. Con la finalidad de demostrar que parte de la eliminación de naproxeno se debe a la electrolisis, se realizó un proceso de adsorción previo de naproxeno con las 4 configuraciones del electrodo de tejido de carbón activo (TC, TC-RGO, TC-Pt, TC-RGO-Pt). La adsorción se llevó a cabo en disoluciones con una concentración de sales igual a la concentración de la disolución que se emplea para la electrolisis. La concentración de naproxeno en el caso de la adsorción es 4 veces superior, un valor de 80 ppm en 50 ml. Los electrodos resultantes del proceso de adsorción una vez finalizado, se introducen nuevamente en una disolución de 80 ppm, con el objetivo de comprobar que el electrodo está saturado y no sigue adsorbiendo naproxeno. El electrodo ya saturado se emplea en la electrolisis, volviendo a comprobar que en la disolución de la electrolisis no hay adsorción. Con esto, se logra que al realizar el proceso electroquímico lo que se esté eliminando de naproxeno se debe a la electrolisis y no a la adsorción de NPX en el tejido de carbón activo.

Una vez finalizado el proceso electroquímico, se realizó una última comprobación de la interacción solido-liquido, por lo que el electrodo se reintrodujo en una disolución de 80 ppm de NPX en 50 ml y se hizo un seguimiento de si aparece: adsorción, desorción o se mantiene estable.

- En caso de que aparezca adsorción en última instancia, se puede afirmar que en la electrolisis se está eliminando el contaminante disuelto y el contaminante adsorbido, al menos parte de él, se ha eliminado de la superficie del electrodo.
- Si, por otra parte, al realizar el último proceso se mantiene estable, se puede afirmar que el NPX de la disolución de trabajo se elimina, pero el naproxeno adsorbido por el electrodo no se puede afirmar que se haya eliminado, ya que se plantean dos posibilidades: que se haya eliminado el contaminante de este electrodo y las características adsorbentes del tejido se viesen modificadas o que el contaminante adsorbido no fuese eliminado.
- Por último, si se tiene el caso de desorción en la comprobación final, podemos afirmar que el NPX de la disolución de trabajo se elimina mediante electrolisis, ya que se realizó una comprobación previa de la adsorción en dicha disolución, pero no se puede afirmar qué está ocurriendo con el contaminante adsorbido en el electrodo o en la superficie del electrodo.

El proceso previamente explicado, se muestra gráficamente en la Figura 5.

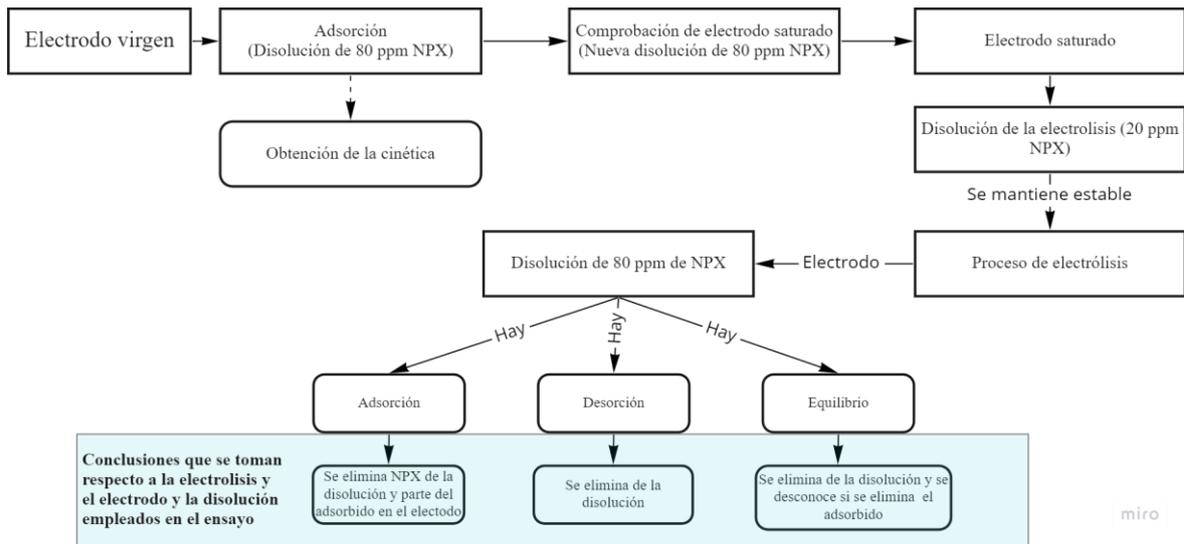


Figura 5: Esquema gráfico del proceso de adsorción.

2.12. Proceso de electrolisis.

Se parte de una disolución acuosa con una concentración de 20 ppm NPX en 50 ml de disolución. La disolución contiene las concentraciones ya mencionadas de sales de NaCl, NaSO₄, NaH₂PO₄·H₂O y Na₂HPO₄. Se emplean los electrodos mencionados anteriormente en el punto 2.11, que se encuentran saturados tras un proceso de adsorción de naproxeno. Para todas las electrolisis realizadas mediante el método potencioestático, se tomó un valor de potencial anódico de 1,8 V (frente Ag/AgCl), ya que, si se variaba el potencial entre unas y otras, los resultados no serían comparables. El potencial escogido se obtuvo en base a un estudio previo de voltamperometría cíclica realizado con un electrodo compuesto de espuma de carbono grafitizada (CF) con RGO y Pt, en la Figura 6 se muestra el voltagrama obtenido. Se utilizaron los datos de este electrodo como aproximación al comportamiento de un electrodo de carbono modificado superficialmente de la misma forma y dado lo poco característico que es el voltagrama obtenido con TC (con y sin modificación) por su caída

óhmica y su elevada carga capacitiva Figura 7. El potencial de oxidación se corrigió teniendo en cuenta la mayor caída óhmica del tejido de carbono.

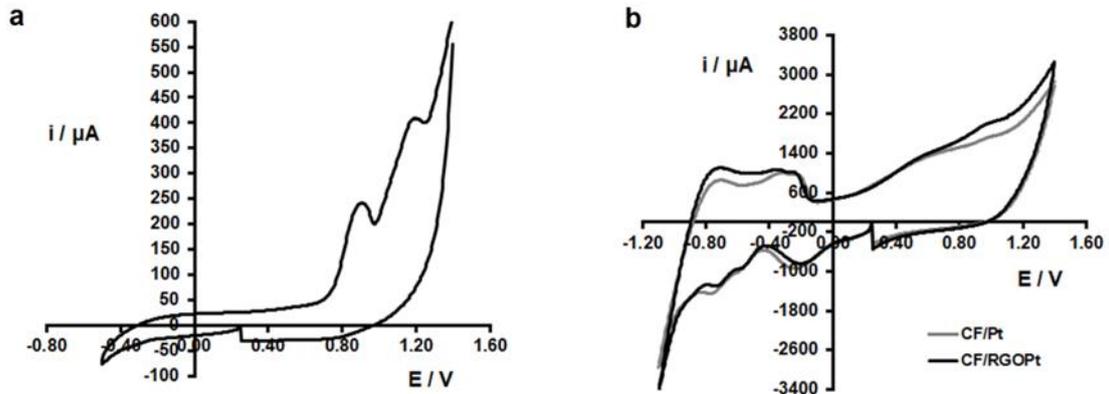


Figura 6: Voltagrama de a) Espuma de carbono grafitizada (CF) y b) CF/Pt (---) y CF/RGO/Pt (—) en una disolución tamponada de 230 ppm de NPX (pH = 8.2 de KH_2PO_4 y Na_2HPO_4).

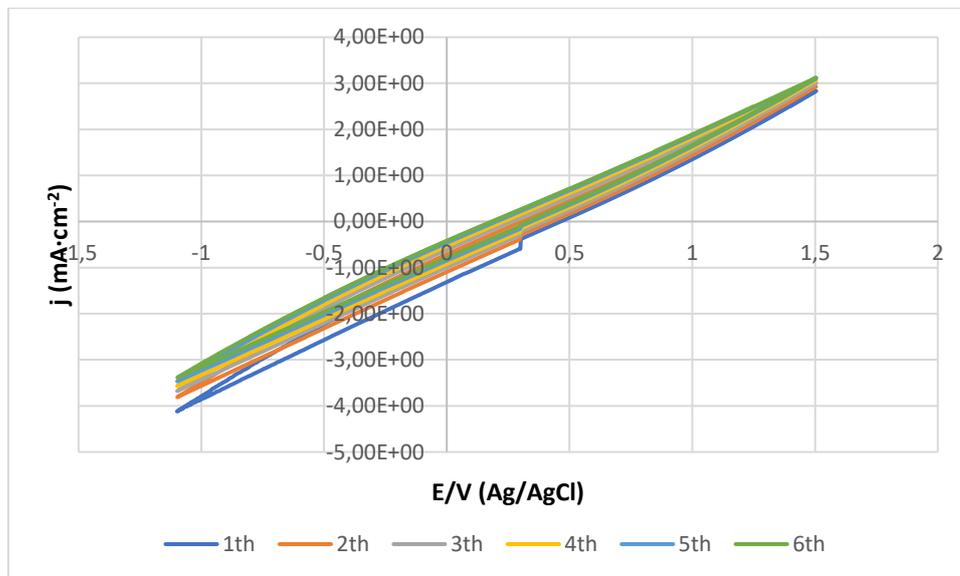


Figura 7: Caracterización con CV de un electrodo de TC-RGO-Pt en una disolución tamponada de 230 ppm NPX (pH 8,2 de KH_2PO_4 y Na_2HPO_4), con una velocidad de barrido de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en un rango de 0,3 V a 1,5 V.

Como se puede observar en la Figura 7, las zonas de oxidación y reducción no tienen una variación notoria en la pendiente de los ciclos que pudiese dar a entender lo que está ocurriendo, esto se debe a que el tejido de carbono, como se ha mencionado anteriormente, tiene una resistencia superficial que produce una respuesta con alta resistividad impidiendo ver procesos de baja intensidad.

En la realización de la electrolisis de forma amperostática, se escogió como valor de la intensidad el valor promedio resultante de la electrolisis a potencial fijo para ese mismo tipo de electrodo. Las disoluciones se mantienen en electrolisis hasta alcanzar valores de concentración inferiores o iguales al 10% de la concentración inicial, en caso de llegar a una cinética demasiado lenta que supusiese

periodos superiores a 36 horas de electrolisis para alcanzar el 90% de NPX degradado, esta se detendría. A partir de los datos obtenidos del proceso de electrolisis (intensidad en cada instante de tiempo) y de la concentración de NPX en tiempos conocidos con el seguimiento mediante HPLC.

Uno de los parámetros más importantes que afectan directamente al rendimiento de un proceso electroquímico es el coste de realizar la operación. Teniendo eso en cuenta se ha calculado la energía consumida por orden en todos los casos (en aquellos que no se llegó al 90% de NPX degradado se calcula para el valor alcanzado), puesto que nos proporciona una relación directa entre el resultado obtenido y el coste eléctrico. El cálculo de la EEO se realizó según el informe técnico de la IUPAC (Bolton, 2001). Este parámetro se define como la energía eléctrica en kilovatios-hora (kW·h) necesarios para reducir en un orden de magnitud la concentración del contaminante en un volumen. La ecuación correspondiente es la siguiente:

$$EEO = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log \left(\frac{A_i}{A_f} \right)} \quad (4)$$

donde: P es la potencia eléctrica (kW)(P=voltaje·intensidad); t es el tiempo de la electrolisis (h); V es el volumen tratado (m³); A_i y A_f son las áreas iniciales y finales de los picos cromatográficos asociados al contaminante. La intensidad (A) para el cálculo de la P, fue la intensidad promedio del proceso.

Capítulo 3: Resultados y conclusiones.

3. Resultados y conclusiones.

3.1. Caracterización.

Debido a la resistencia eléctrica del material del tejido de carbón activo, en la voltamperometría cíclica empleando una célula troncocónica, no se pudo apreciar las zonas de reducción y oxidación, por ello fue necesario el empleo de la célula Swagelok, mediante la cual se pudieron obtener voltagramas donde se apreciaban dichas zonas de interés. En la Figura 8 se tiene una composición de los voltagramas obtenidos mediante la célula Swagelok para los tejidos de carbón activo con y sin modificación superficial.

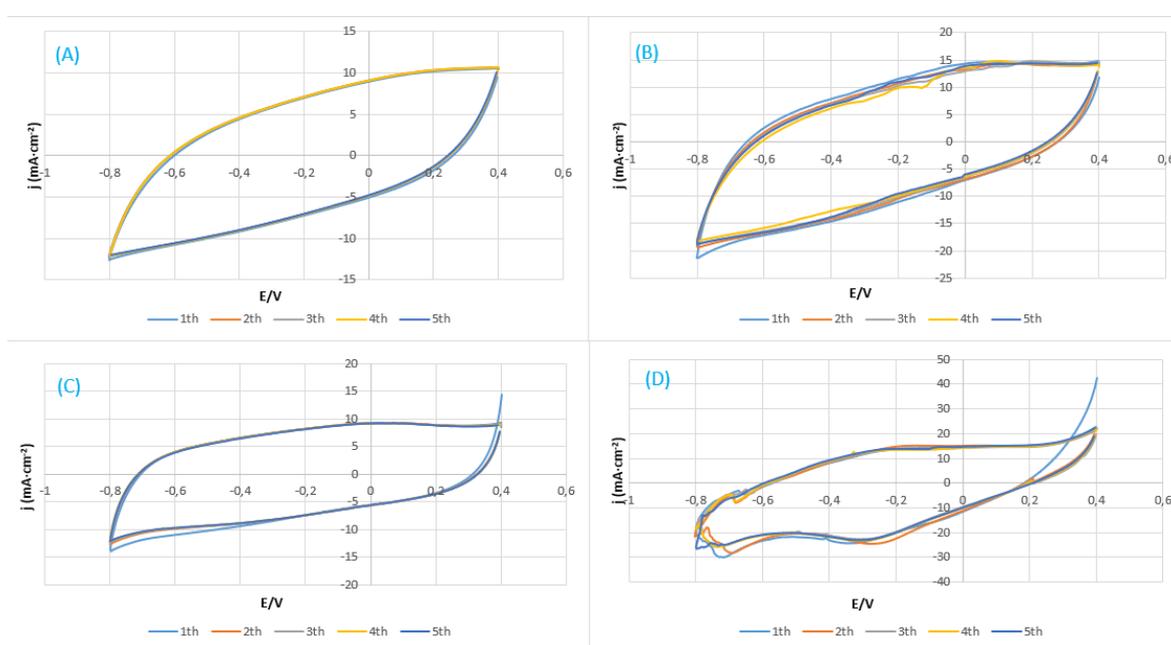


Figura 8: Composición de voltagramas obtenidos con la célula Swagelok. Los electrodos correspondientes son: (A) TC, (B) TC+Pt, (C) TC+RGO, (D) TC+RGO+Pt.

En la Figura 8 el voltagrama (A) corresponde al electrodo de tejido de carbono sin modificación superficial; el voltagrama (B) corresponde al electrodo de tejido de carbono con nanopartículas de pt; el voltagrama (C) corresponde al electrodo de tejido de carbono con síntesis de RGO; y el voltagrama (D) corresponde al electrodo de tejido de carbono con síntesis de RGO y nanopartículas de pt. Los parámetros empleados en la voltamperometría cíclica son: un rango de potencia de $-0,8\text{ V}$ a $0,4\text{ V}$, con una velocidad de barrido de $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y 5 ciclos para cada ensayo. Se puede observar como en el caso (A) y (C), que no contienen Pt, para un mismo potencial eléctrico se obtiene un valor menor de intensidad por unidad de área que la que admiten (B) y (D), que contienen platino en su superficie. En los voltagramas de los electrodos que contienen platino (B) y (D) se puede apreciar de una mejor forma los picos correspondientes a los procesos superficiales característicos del Pt,

concretamente en el (D) (TC-RGO-Pt), se aprecia para un valor de potencial de -0,3 V y 0,65 V dos picos de reducción. Se realiza una comparativa del cuarto ciclo de los 4 electrodos en la Figura 9.

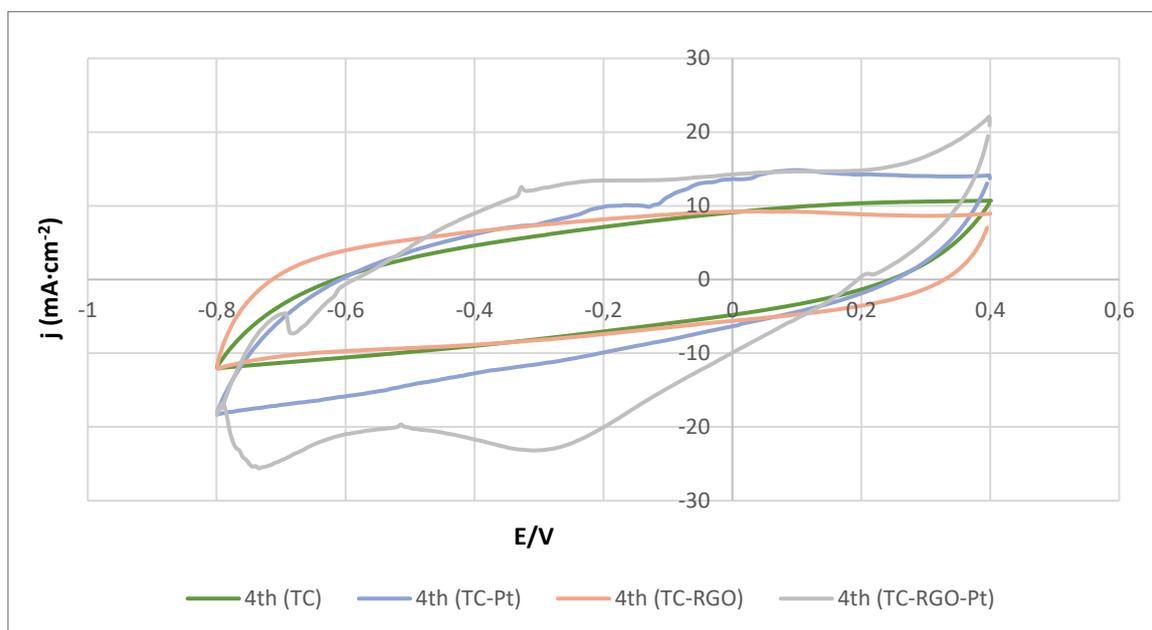


Figura 9: Composición de voltagramas obtenidos con la célula Swagelok. Los electrodos correspondientes son: (A) TC, (B) TC+Pt, (C) TC+RGO, (D) TC+RGO+Pt.

En la comparativa que se muestra en la Figura 9, se puede apreciar más claramente la diferencia de picos que se tiene al tratarse de un electrodo u otro, siendo el electrodo de TC-RGO-Pt donde más claro se muestra el pico del proceso oxidativo e incluso el de la zona reductora y el aumento de la carga asociada a los voltagramas siguiendo esta relación: $TC < TC-RGO < TC-Pt < TC-RGO-Pt$.

Para el análisis de las disoluciones de NPX iniciales y finales (previas y posteriores a la realización de la electrolisis, respectivamente) se empleó la espectroscopia de infrarrojo mediante transformada de Fourier (FT-IR), no se observaron diferencias antes y después de la electrolisis, seguramente porque las bandas de los sulfatos y los fosfatos (del tampón) solapan y son muy intensas, por lo que no permiten ver las bandas asociadas al NPX (20 ppm).

El seguimiento de la electrolisis se realizó mediante el análisis con cromatografía líquida de alta eficacia (high performance liquid chromatography, HPLC), modelo Hitachi de Elite Lachrom, la concentración de NPX en disolución fue determinada a una longitud de onda de 231 nm, gracias al detector de matriz de diodos y empleando la columna Lichrospher 100 RP-18 (tamaño de empaquetamiento de 5 μm), en la Figura 10 se muestra el gradiente de elución empleado en el análisis de las muestras extraídas de la disolución de trabajo. En la Figura 11 se muestra el pico de naproxeno a su longitud de onda correspondiente (231 nm) y como este disminuye con el transcurso de la electrolisis, para la electrolisis realizada con el electrodo de TC-Pt.

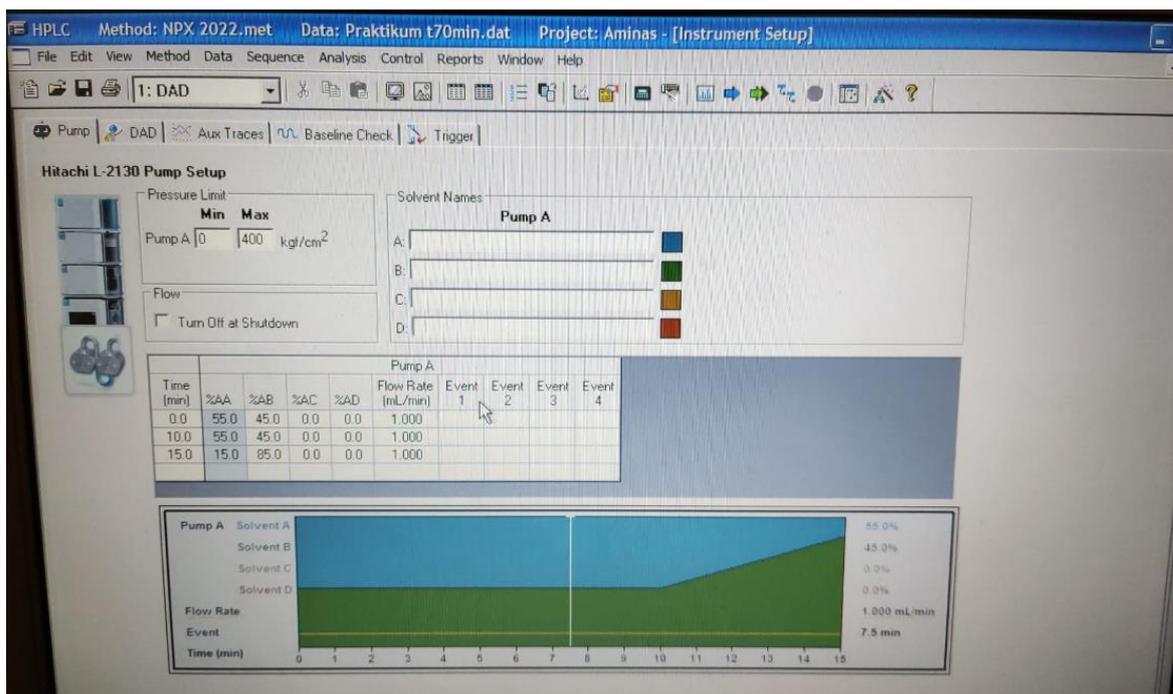


Figura 10: Gradiente de elución empleado para el análisis cromatográfico de la disolución de NPX.

En la Figura 10 se muestra como el gradiente de elución comienza siendo un 55% de disolución A (metanol) y un 45% de disolución B (disolución tampón), que una vez alcanzados los 10 minutos comienzan a cambiar estas concentraciones a lo largo de 5 minutos, hasta alcanzar un 15% de disolución A y un 85% de disolución B, por lo que cada análisis tiene un tiempo de realización de 15 minutos.

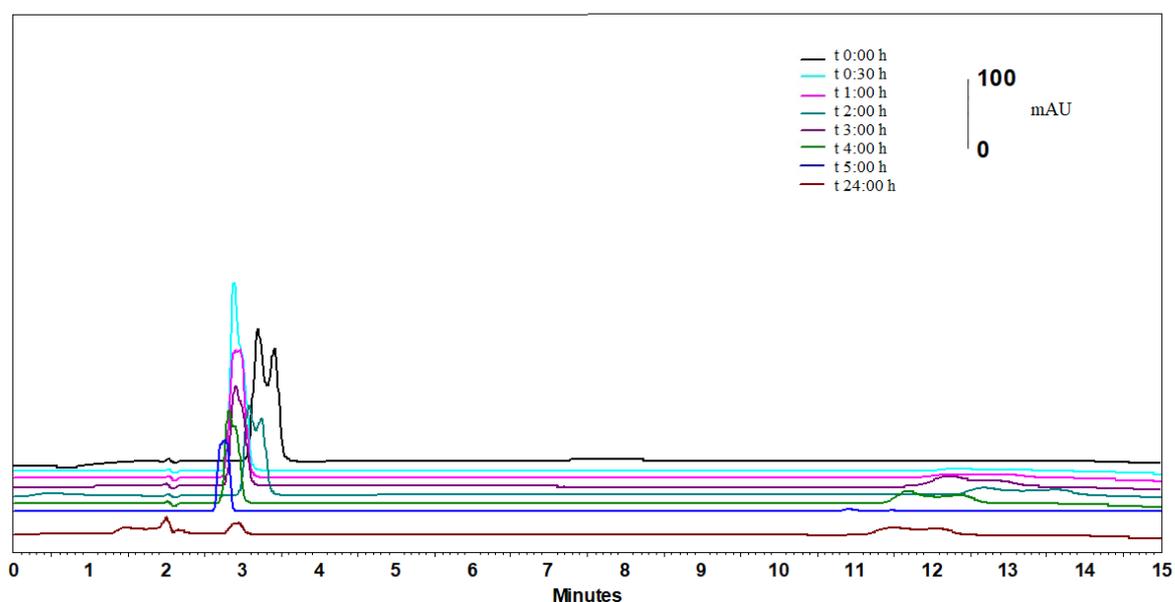


Figura 11: Picos cromatográficos del NPX a 231 nm tomados con HPLC de la disolución empleada en la electrolisis realizada con electrodo TC-Pt.

En la Figura 11, se representa el tiempo en minutos frente a mili unidades de absorbancia. El pico con mayor área corresponde al negro (t 0:00h) que es la muestra de la disolución antes de comenzar el proceso electroquímico y el valor con menor área corresponde al marrón (t 24:00 h) que pertenece a la última muestra tomada, con un valor menor al 10% de la muestra a tiempo 0 horas correspondiente a la inicial.

También se empleó el HPLC para realizar un análisis mediante espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis), cambiando la columna por una pieza tubular (sin empaquetamiento en su interior). Esto permitió que la muestra fluyera hacia el detector con un bajo consumo de volumen. Se realizó el análisis de las disoluciones de NPX iniciales y finales, que abarcó desde los 190 – 800 nm, en búsqueda de picos adicionales al que proporcionaba el NPX, que fuesen indicios de subproductos de la electrolisis, en la Figura 12 se muestra el espectro obtenido. Para ello se sustituyó la columna cromatográfica por una pieza perforada de acero inoxidable, en la Figura 13 se muestra la pieza empleada.

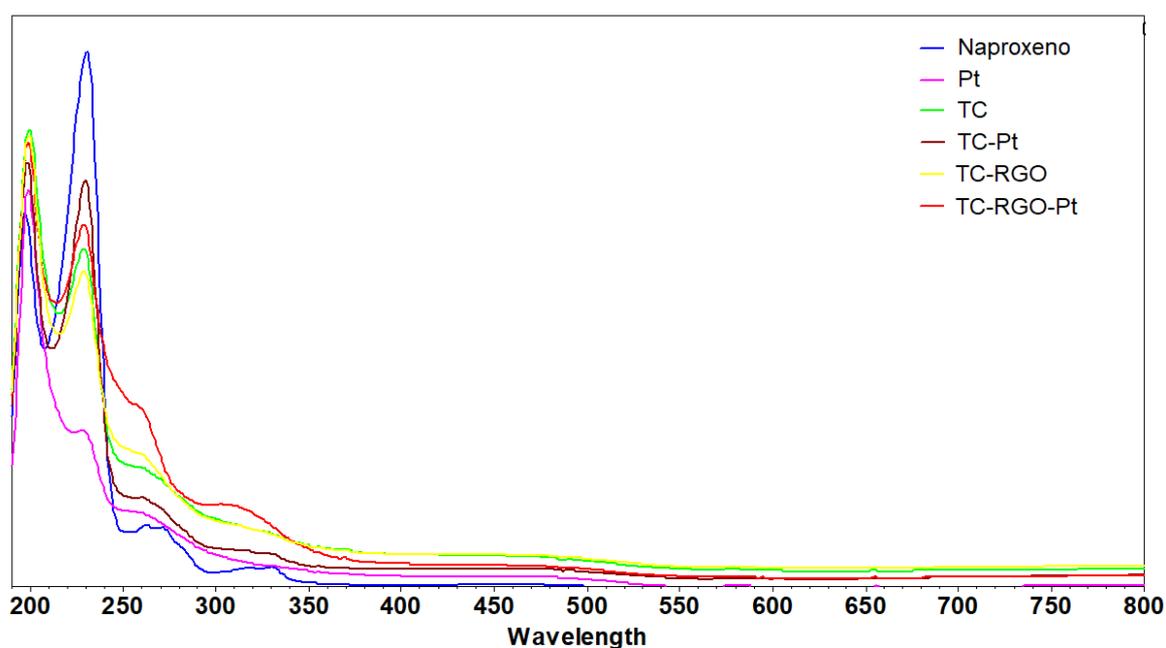


Figura 12: Espectro UV-visible de las disoluciones iniciales y finales empleada en la electrolisis del naproxeno.

En la Figura 12 se muestra el espectro que abarca una longitud de onda desde los 190-800 nm. La banda centrada en 330 nm deriva de la transición $\pi-\pi^*$ entre el sistema π del anillo de naftalina (Xiang-Rong Xu, 2010). Las bandas a 230 y 270 nm son posibles debido a las transiciones $n-\pi^*$ de los grupos carboxilo y éter en presencia de un disolvente polar. La banda cerca de 200 nm está asociada a los grupos éter $n-\sigma^*$ (Yan Cao, 2021) (Martin Perez, 2016). Tras la electrólisis, la disminución drástica o la desaparición de la banda de 330 nm indica la destrucción de los anillos de naftalina. También se observa una disminución de la banda de 230 nm. Esta disminución está asociada a la desaparición del grupo carboxilo.

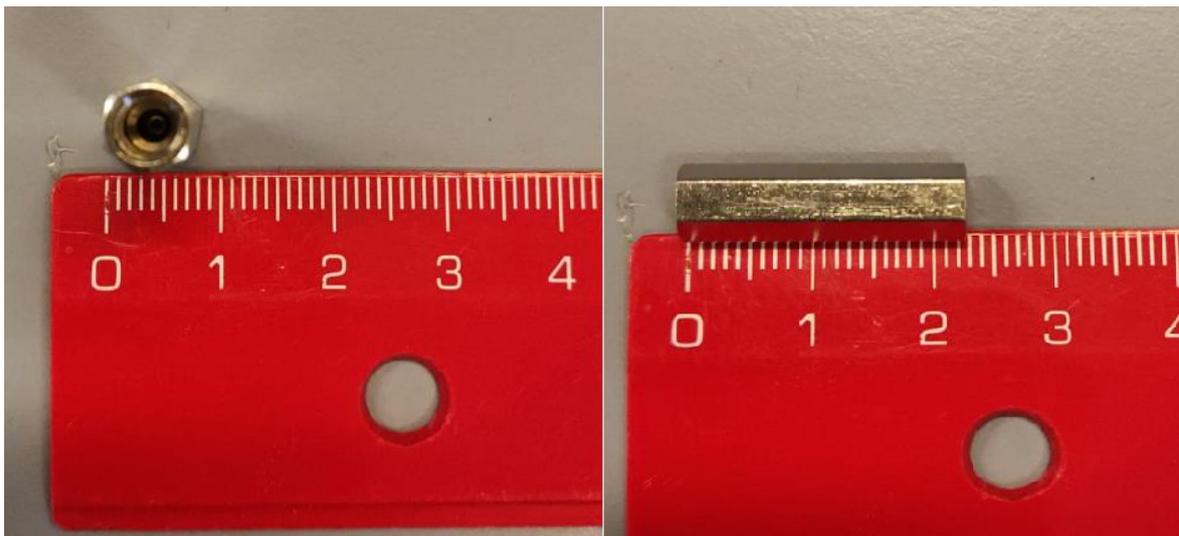


Figura 13: Pieza perforada de acero inoxidable sin empaquetamiento empleada para el análisis de UV-vis en el HPLC.

3.2. Análisis mediante FESEM y EDX.

Para obtener la morfología y la composición de las muestras, se realizó el análisis mediante microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) y con espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX), respectivamente. La técnica de FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales y obtener un análisis elemental de la superficie. Se empleó un microscopio Zeiss Ultra 55 (Universitat Politècnica de València, 2020). Se utilizó un voltaje de aceleración de 20 kV. No fue necesario recubrir las muestras con un recubrimiento conductor (Au, Pt, C), dado que los tejidos de carbón activo presentan conductividad.

En este punto se presentarán los resultados distinguiendo según se trate del electrodo empleado tras la electrolisis o electrodo inicial, por lo que se tienen micrografías para cada tipo de electrodo de tejido de carbón activo y para cada una de las réplicas que no se ha empleado en electrolisis. Se presenta también la composición elemental de cada electrodo y una comparativa de esta entre los electrodos mencionados.

En el análisis de la composición elemental del electrodo mediante EDX, es de interés conocer la eficacia del método de síntesis empleado sobre este tipo de electrodo (cantidad de platino, homogeneidad del recubrimiento y tamaño de las partículas) y la estabilidad del platino sintetizado tras la electrolisis. El equipo cuenta con dos tipos de detectores para la toma de micrografías, uno de ellos el detector “in Lens” que ha sido empleado en la mayoría de las micrografías (se especificará en adelante en cuales) y el detector AsB (electrones retrodispersados), que se empleó específicamente

en aquellas muestras que contenían platino. En la Figura 14 y Figura 15 se tienen las micrografías del tejido de carbón activo sin modificación.

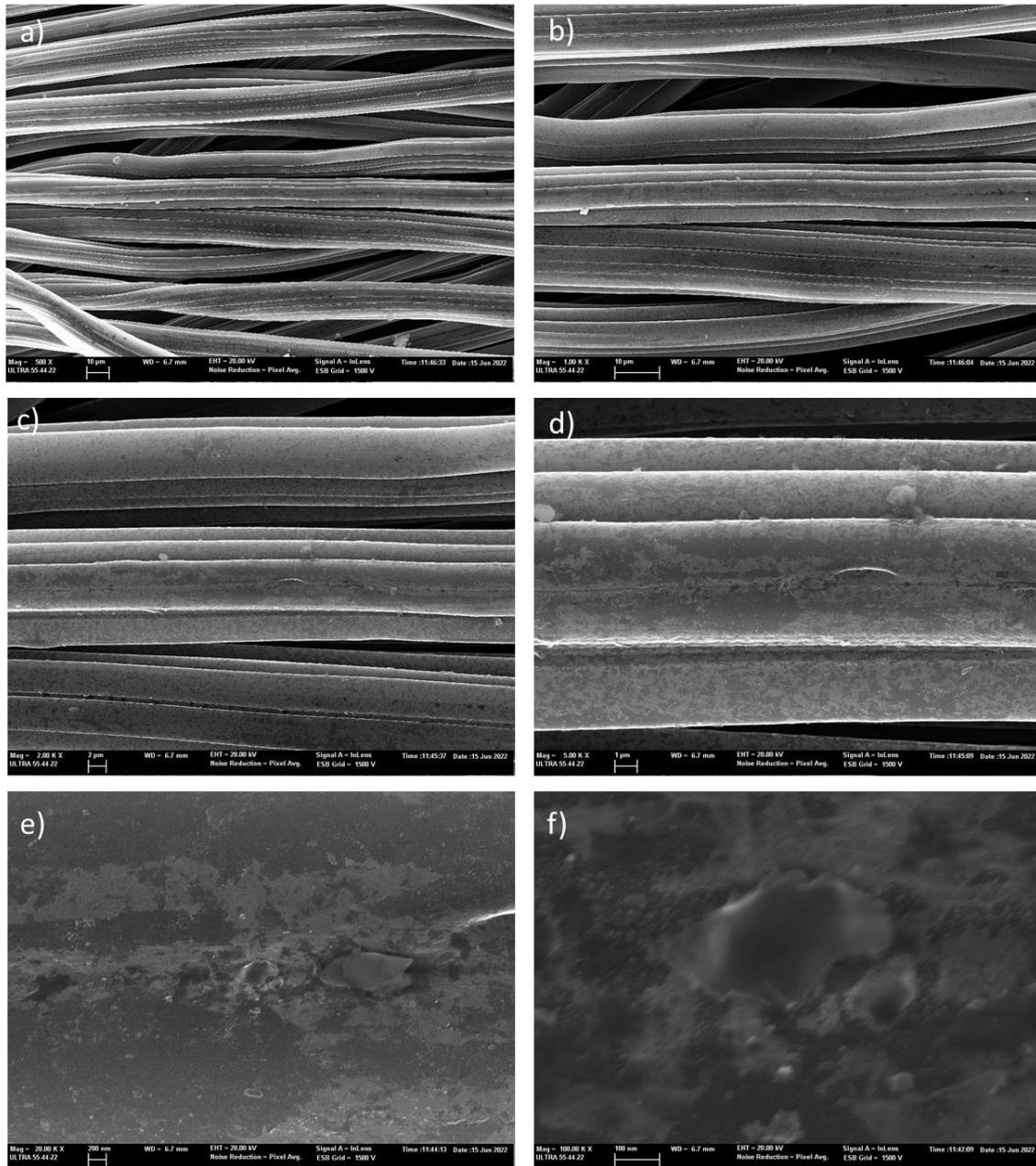


Figura 14: Micrografías FESEM de TC (partida 2) antes de la electrolisis. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.

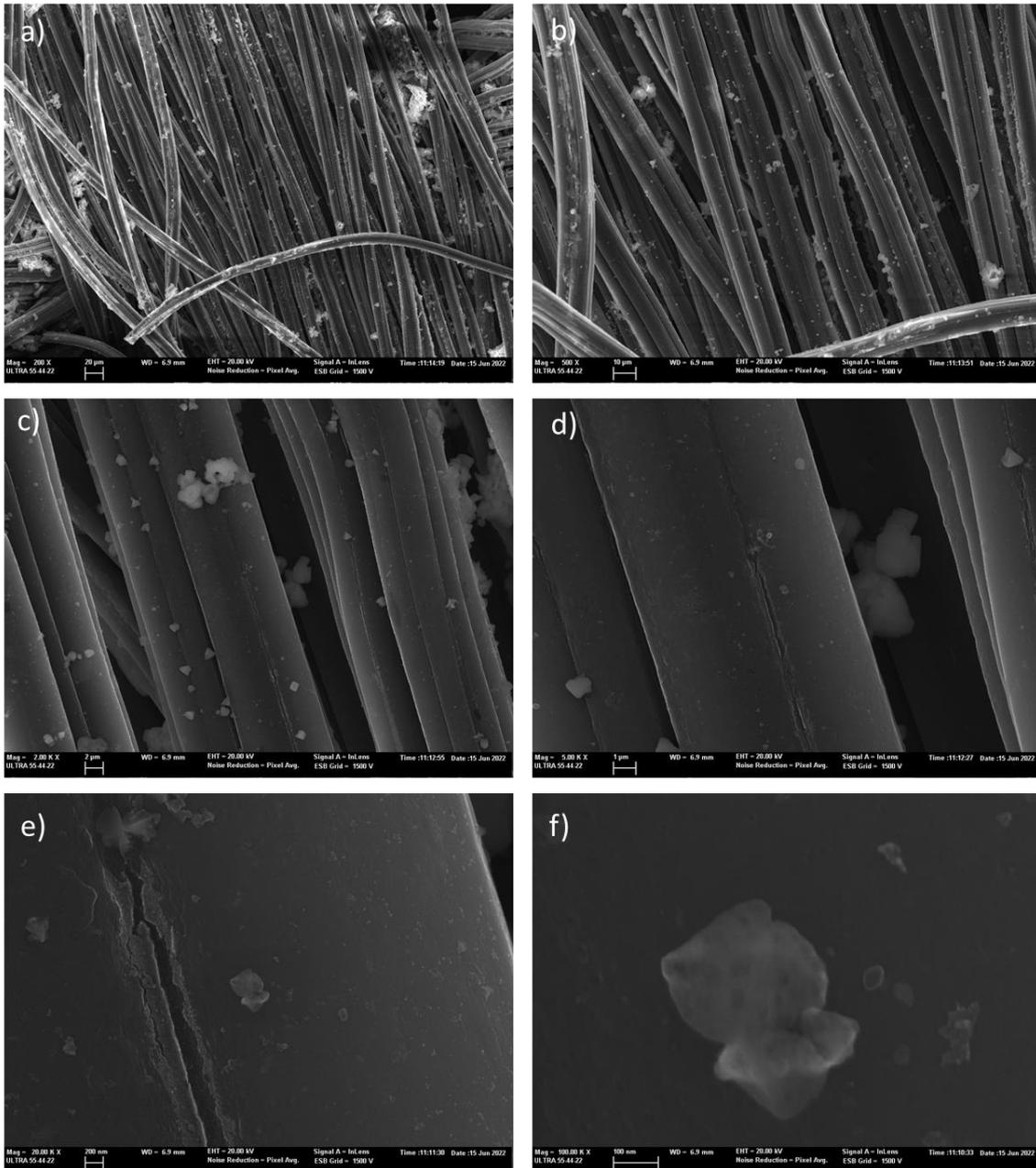


Figura 15: Micrografías FESEM de TC (partida 2) tras la electrolisis. a) x200, b) x5000, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.

En la comparación de la Figura 14 y la Figura 15, se puede observar como en las micrografías de la Figura 14 aparecen partículas de un tono claro que en el electrodo previo a la electrolisis (Figura 14) no se muestra. También se puede apreciar comparando las micrografías A) de ambas figuras, que en la Figura 15 tras la electrolisis se observan fibras rotas. Con la finalidad de poder conocer la naturaleza de las partículas que aparecen, se realiza un análisis mediante EDX y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 16 y Figura 17.

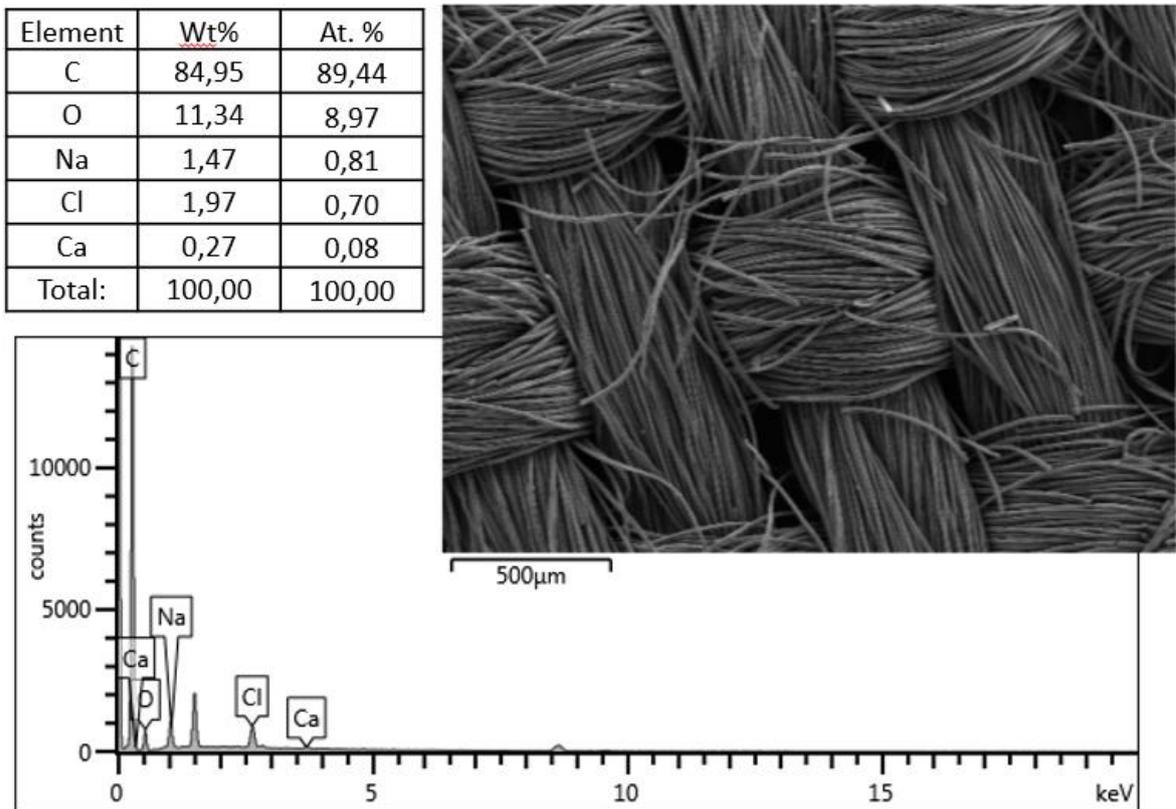


Figura 16: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC antes de la electrolisis.

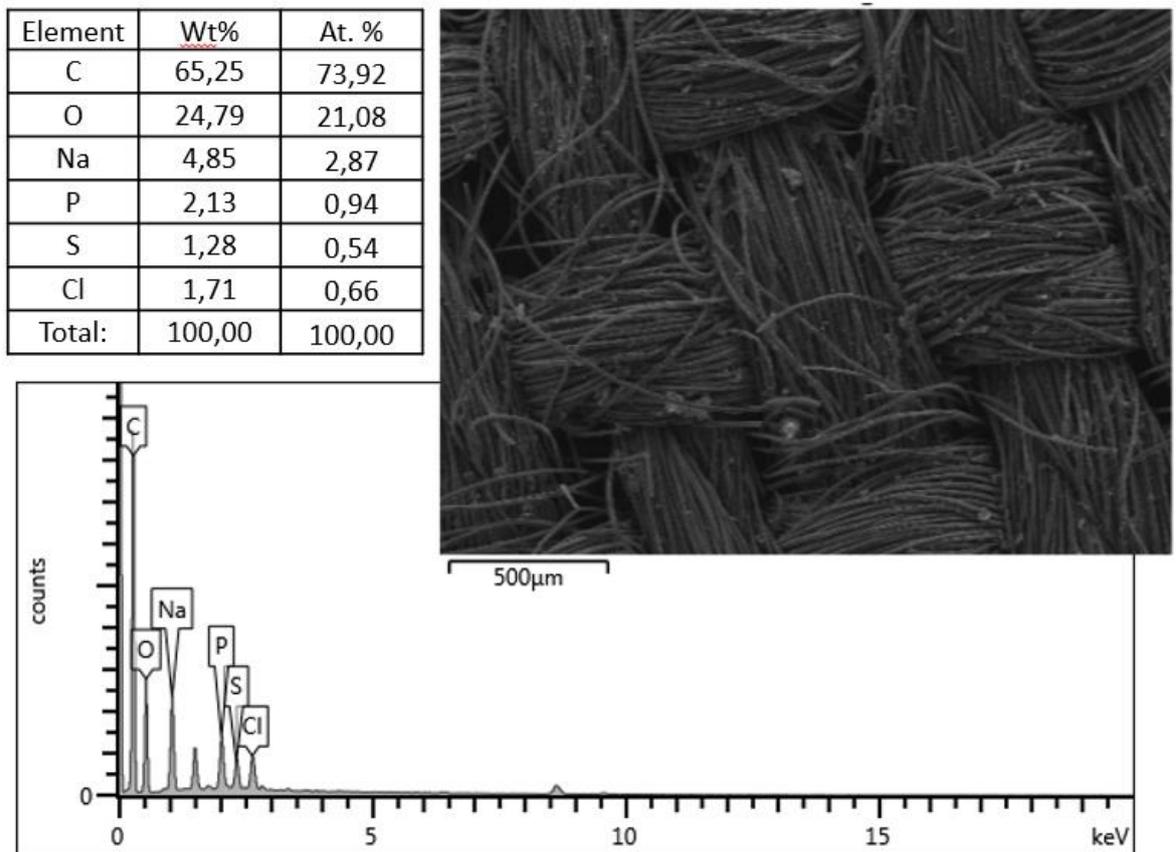


Figura 17: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC tras la electrolisis.

En la micrografía de la Figura 17 nuevamente se pueden apreciar partículas más claras que no se encuentran en la micrografía de la Figura 16 al realizar el análisis elemental de esa superficie, como se observa en los valores, la cantidad de carbono después del proceso de electrolisis es casi un 20% menor, lo cual es esperado, ya que se trata de un electrodo diseñado para que sea desechable y biodegradable (la parte de TC) una vez cumpla su función. Según el análisis las partículas parecen corresponder a las sales empleadas en la disolución para controlar el pH y el medio con cloruros, excepto para el cloro, ya que este se veía modificado durante el proceso y su concentración podía verse alterada. Se observa también un cambio en cuanto a la cantidad de oxígeno, esto puede deberse a la propia oxidación del tejido de carbón activo. A continuación, se muestra en la Figura 18 la comparación de los espectros obtenidos del análisis de EDX.

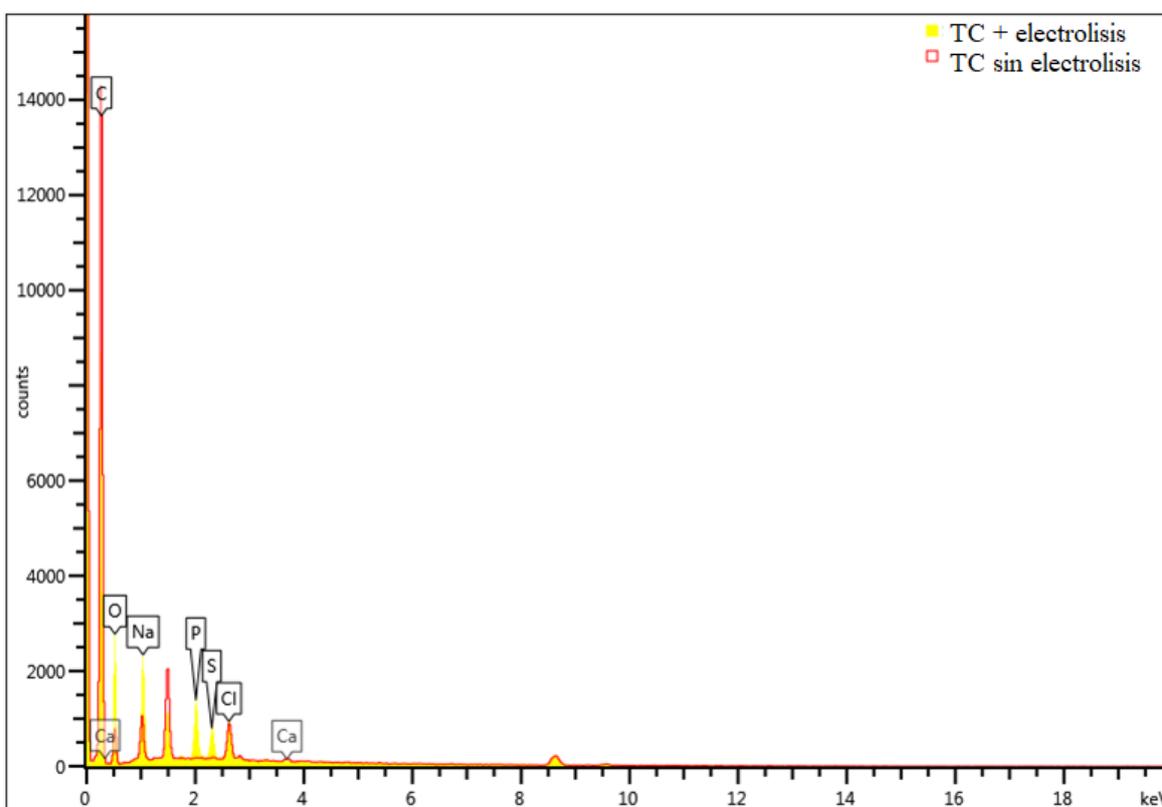


Figura 18: Comparación análisis EDX de muestras de TC antes de la electrolisis y TC tras la electrolisis.

En la Figura 18 aparecen, por un lado, con trazado amarillo los picos correspondientes a la concentración de elementos en el electrodo después de la electrolisis, por otro lado, de rojo la concentración de elementos en el electrodo que antes de la electrolisis. Al superponer los picos de ambos análisis, podemos ver que el pico de O debido a la oxidación del proceso y los picos de Na, S y P, que aparecen en el tampón empleado para la disolución aumentan, por el contrario, el pico de C tras la electrolisis disminuye.

Continuando con el análisis de la morfología y la composición tenemos la Figura 19, Figura 20 y Figura 21, que pertenecen al electrodo de TC-RGO.

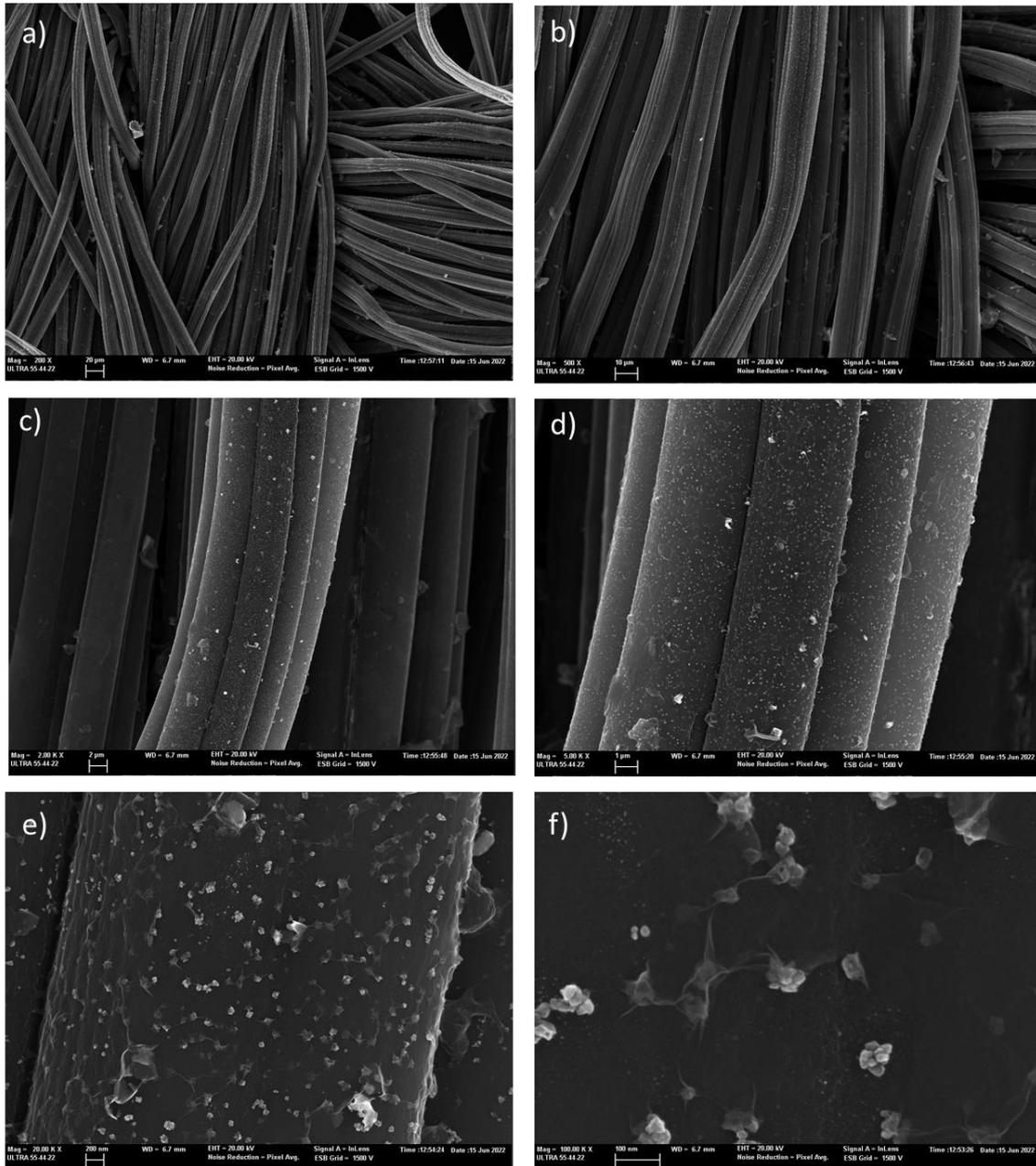


Figura 19: Micrografías FESEM de TC-RGO antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens

A medida que incrementamos el número de aumentos en la Figura 19, también se vuelve más perceptible una rugosidad sobre el electrodo. En la micrografía e) y más notoriamente en la f) aparecen dispersadas sobre la superficie, de un tono claro, partículas aglutinadas con forma de alveolo. Para una mayor claridad se toman micrografías con mayor aumento, en la Figura 20.

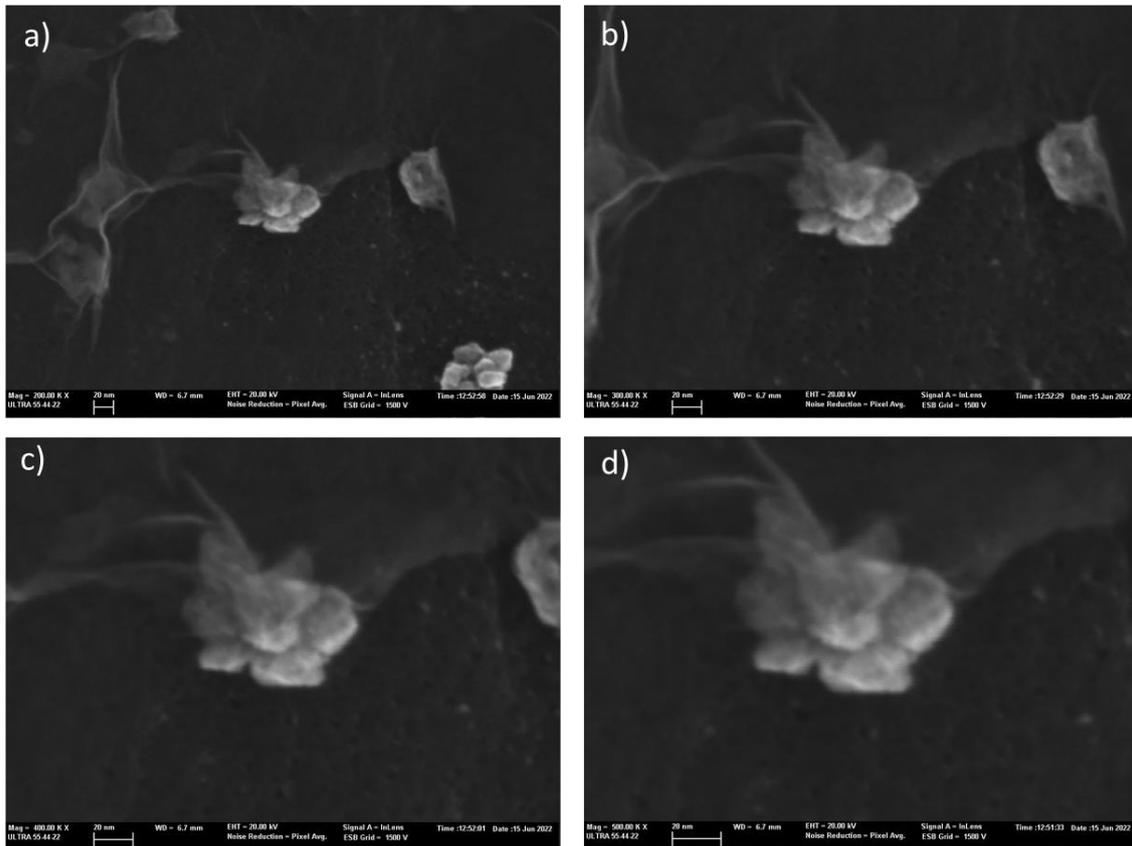


Figura 20: Micrografías FESEM de TC-RGO antes de la electrolisis. a) $\times 200000$, b) $\times 300000$, c) $\times 400000$, d) $\times 500000$. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens

En la micrografía a) y en menor medida la b) de la Figura 20, vemos como este cúmulo de partículas no está aislado, sino que mantiene una unión entre otros con una forma ondulada, característica de las láminas de RGO, si observamos la micrografía d) se puede apreciar, en la parte inferior de dicha imagen, la porosidad del sustrato.

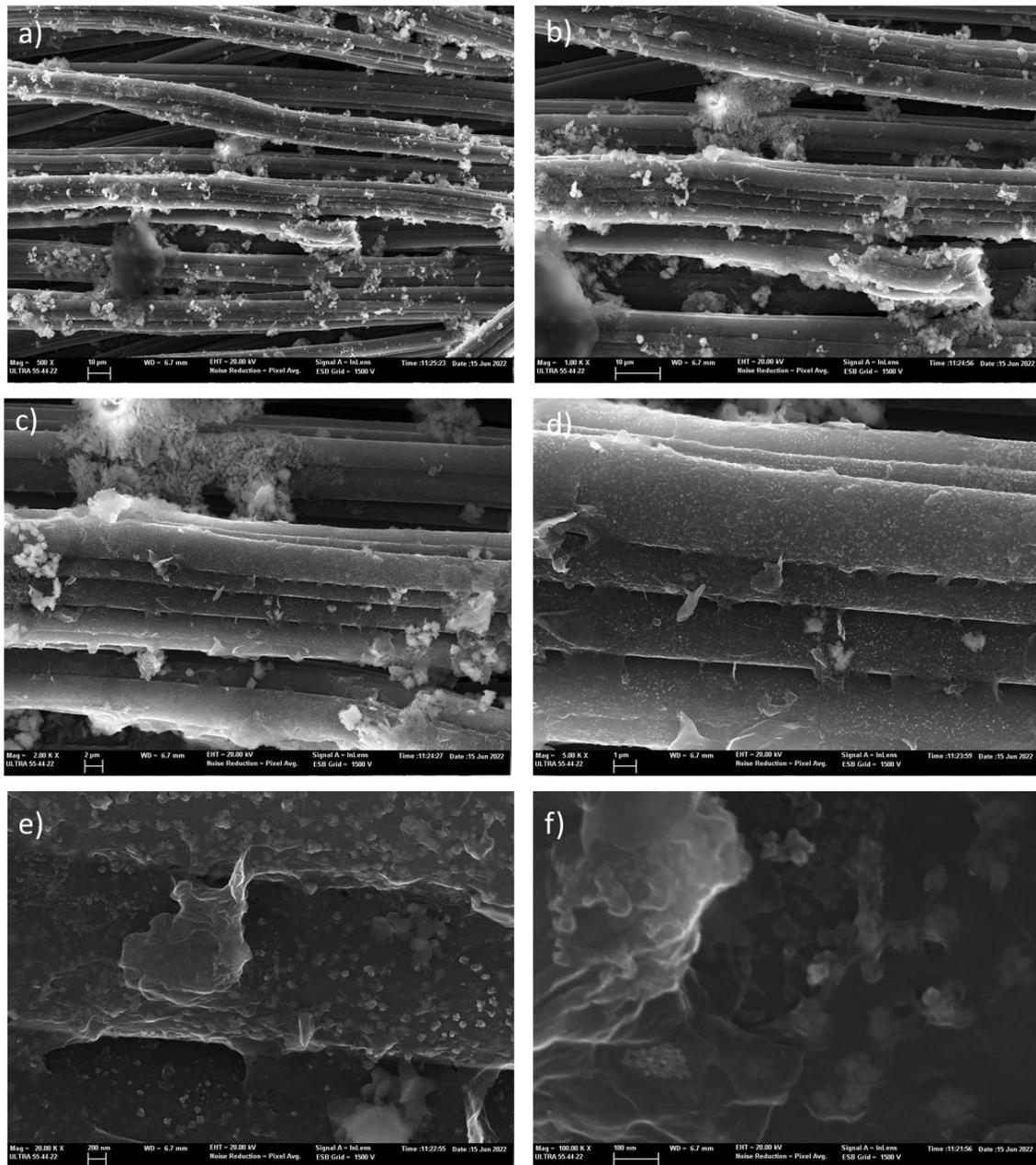


Figura 21: Micrografías FESEM de TC-RGO tras la electrolisis. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.

En la Figura 21, se muestra una gran cantidad de elementos depositados sobre la superficie, se aprecia una estructura cristalina por lo que puede deberse a las sales de la disolución. En la micrografía e) y f) vuelve a estar presente la superficie rugosa vista en las micrografías de la Figura 19 y la forma alveolada de la Figura 20. A continuación, se muestra la Figura 22 y Figura 23 del análisis de la composición elemental obtenida mediante EDX, con la que se pretende distinguir que elementos aparecen sobre el electrodo.

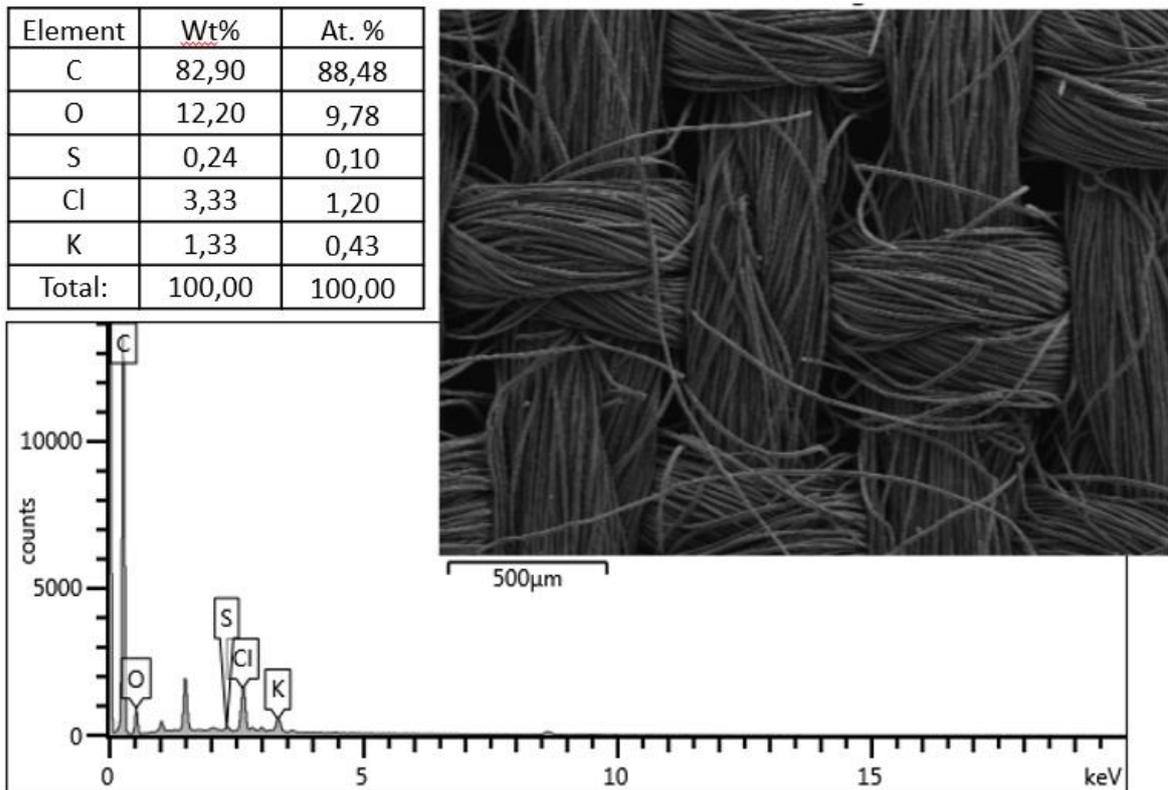


Figura 22: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-RGO antes de la electrolisis.

Si se realiza la comparativa entre la Figura 22 y la Figura 16, teniendo en cuenta que en la Figura 22 se sintetiza óxido de grafeno reducido sobre la superficie, la diferencia atómica en la composición de oxígeno es similar entre ambas, por lo que la reducción del GO a RGO se está produciendo de manera efectiva.

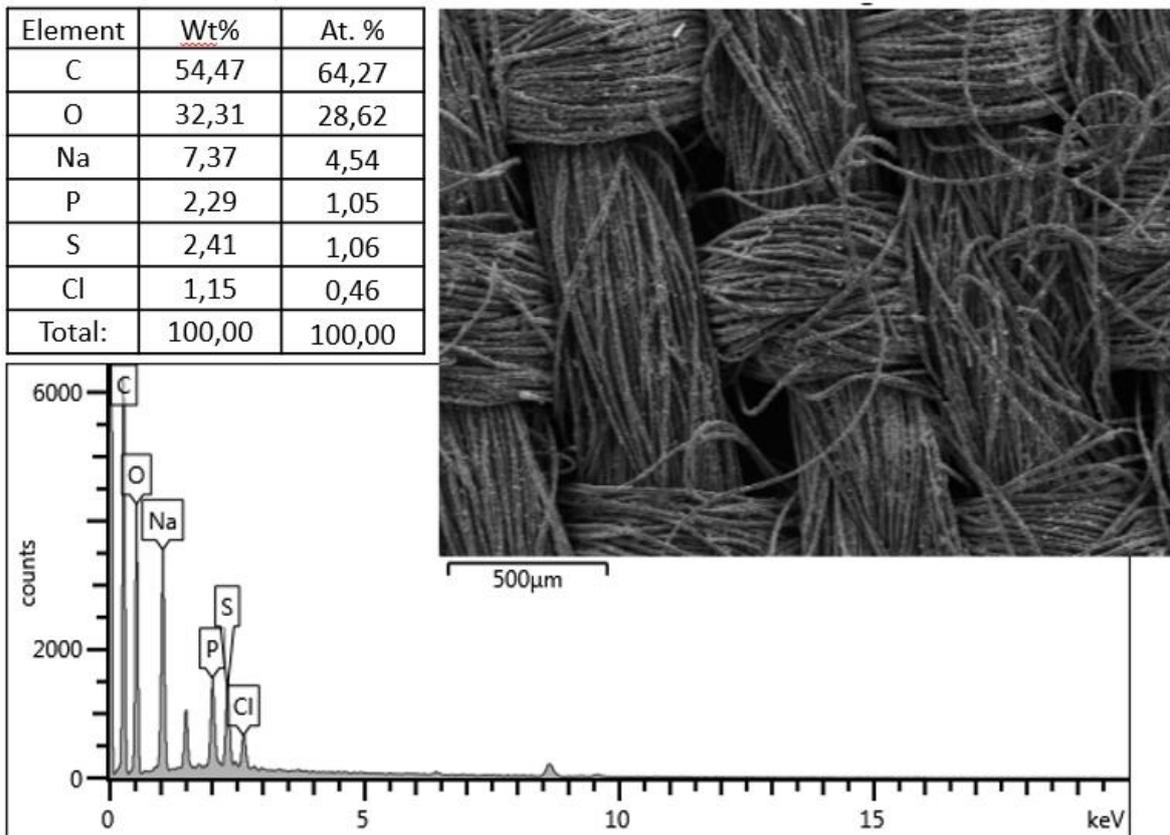


Figura 23: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-RGO tras la electrolisis.

En la comparativa anterior y posterior a la electrolisis, Figura 22 y Figura 23, se aprecia una notoria deposición superficial después de la electrolisis, y al analizar la composición, se distingue que el carbono atómico ha disminuido prácticamente un 25% y el oxígeno atómico ha aumentado cerca de un 20%, respecto a la inicial. De acuerdo con los elementos Na, S y P, como se ha visto en la Figura 16 y la Figura 17, que su concentración haya aumentado es lo esperado por las sales de la disolución. En este caso cabe destacar que la concentración de cloro se ha reducido respecto a la inicial, teniendo en cuenta que en la disolución también se encuentra presente el elemento cloro disuelto. En la figura 18 que aparece a continuación, se comparan los espectros de ambos análisis.

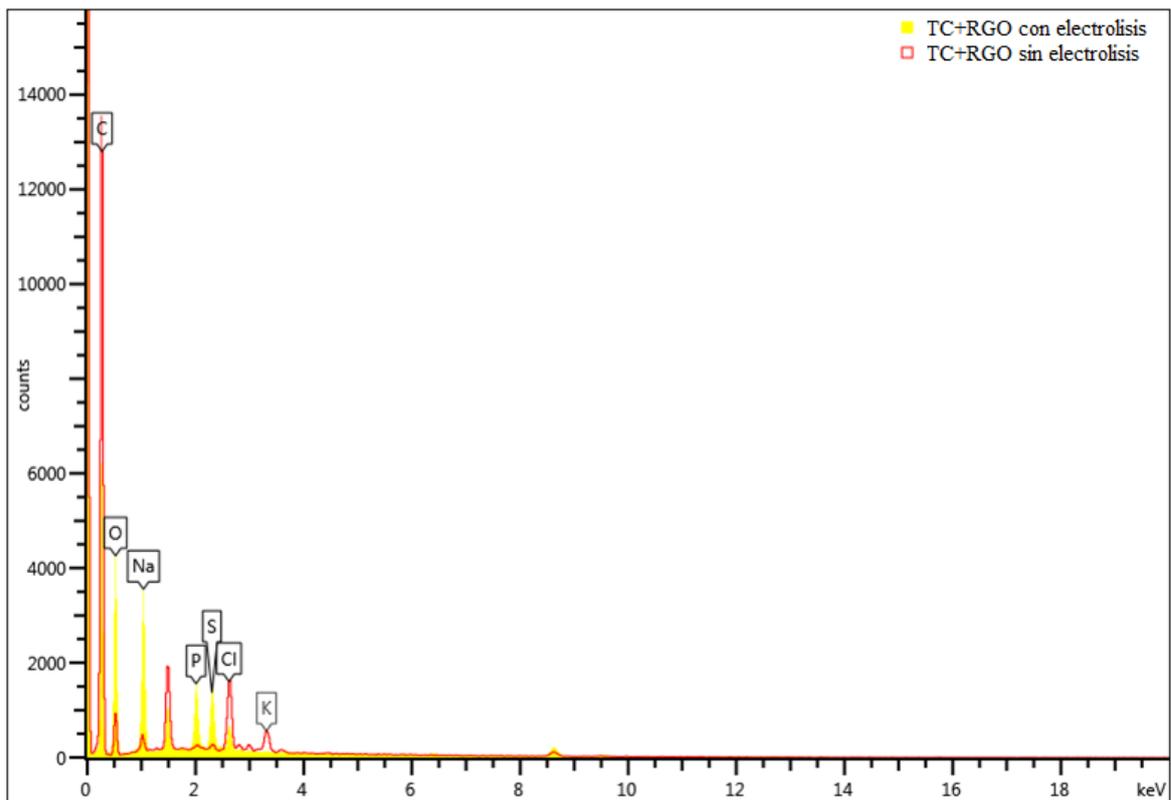


Figura 24: Comparación análisis EDX de muestras de TC-RGO antes de la electrolisis y TC-RGO tras la electrolisis.

En la Figura 24 aparece, por un lado, con trazado amarillo los picos correspondientes a la concentración de elementos en el electrodo después de la electrolisis, por otro lado, de rojo la concentración de elementos en el electrodo sobre el que no se realizó la electrolisis. Al superponer los picos de ambos análisis, podemos ver que el pico de O debido a la oxidación del proceso y los picos de Na, S y P, que aparecen en el tampón empleado para la disolución aumentan, por el contrario, el pico de C y Cl tras la electrolisis se ve disminuido.

Continuando con el análisis de la morfología y la composición tenemos las Figura 25, Figura 26 y Figura 27, que pertenecen al electrodo de TC-Pt.

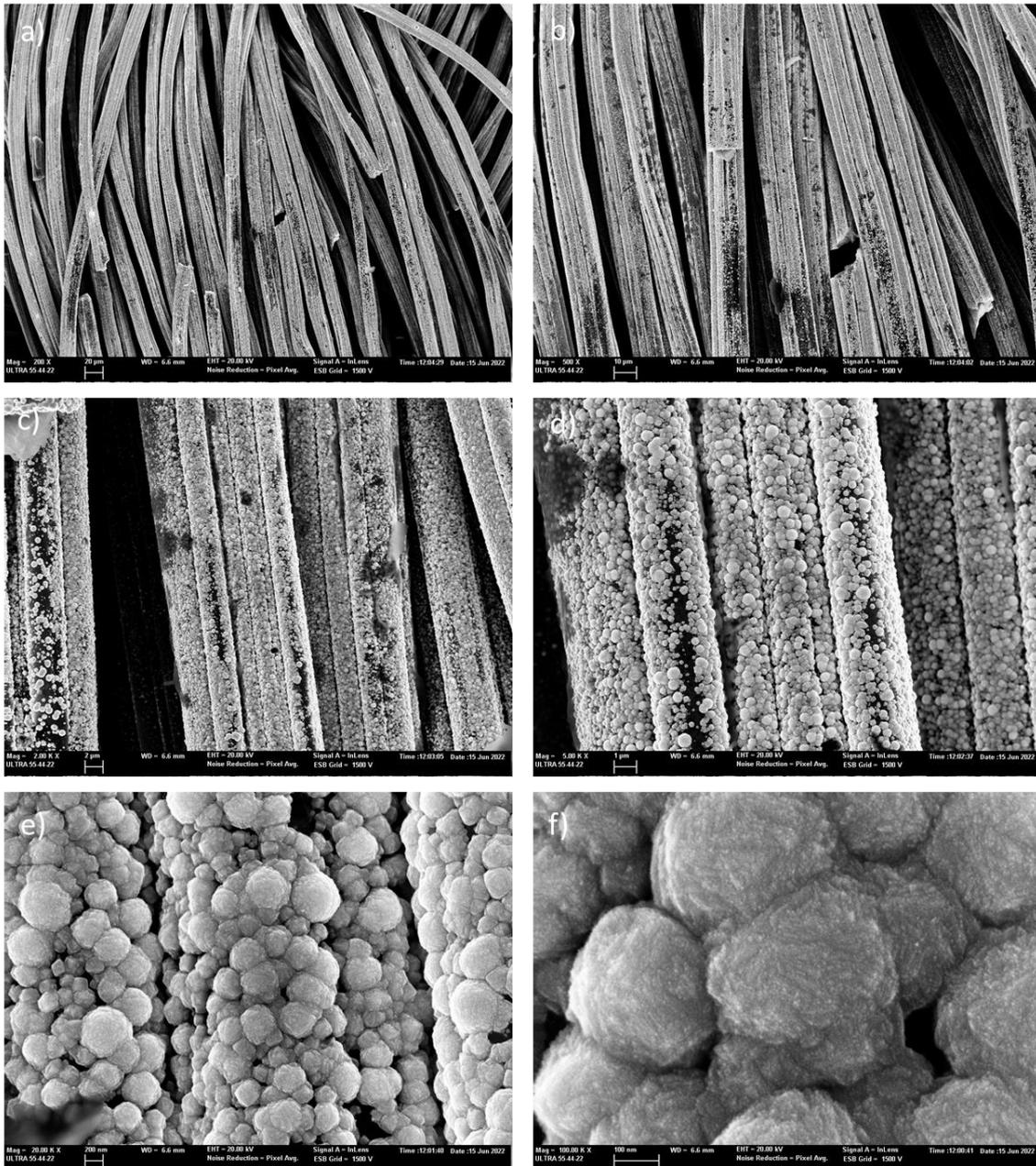


Figura 25: Micrografías FESEM de TC-Pt antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens

En la observación de la Figura 25, podemos distinguir que en la micrografía a) y b) aparecen fibras rotas sin haber realizado el proceso de electrolisis, por lo que se deberá al proceso de síntesis de platino. Es notoria en todas las micrografías un recubrimiento blanco por toda su superficie, esto se debe a que tratamos con una superficie conductora que favorece la deposición de las nanopartículas de Pt de forma homogénea a lo largo de las fibras textiles.

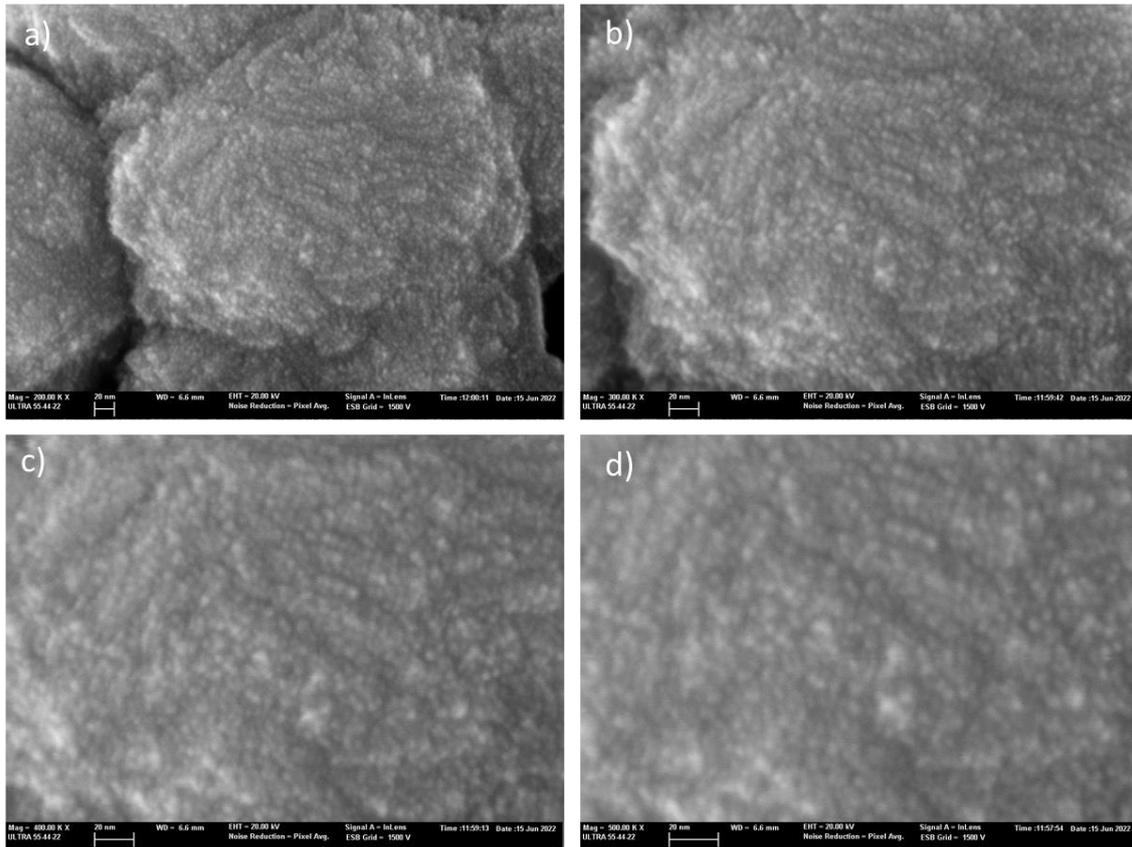


Figura 26: Micrografías FESEM de TC-Pt antes de la electrolisis. a) $\times 200000$, b) $\times 300000$, c) $\times 400000$, d) $\times 500000$. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.

En la Figura 26, podemos observar que el recubrimiento que tiene el electrodo posee cierta rugosidad, lo cual supone mayor superficie específica que en el caso del recubrimiento con superficie lisa. En la micrografía d) que se realiza a 500000 aumentos, esto permite apreciar nanopartículas de platino de 2-3 nm que componen las nanopartículas mayores.

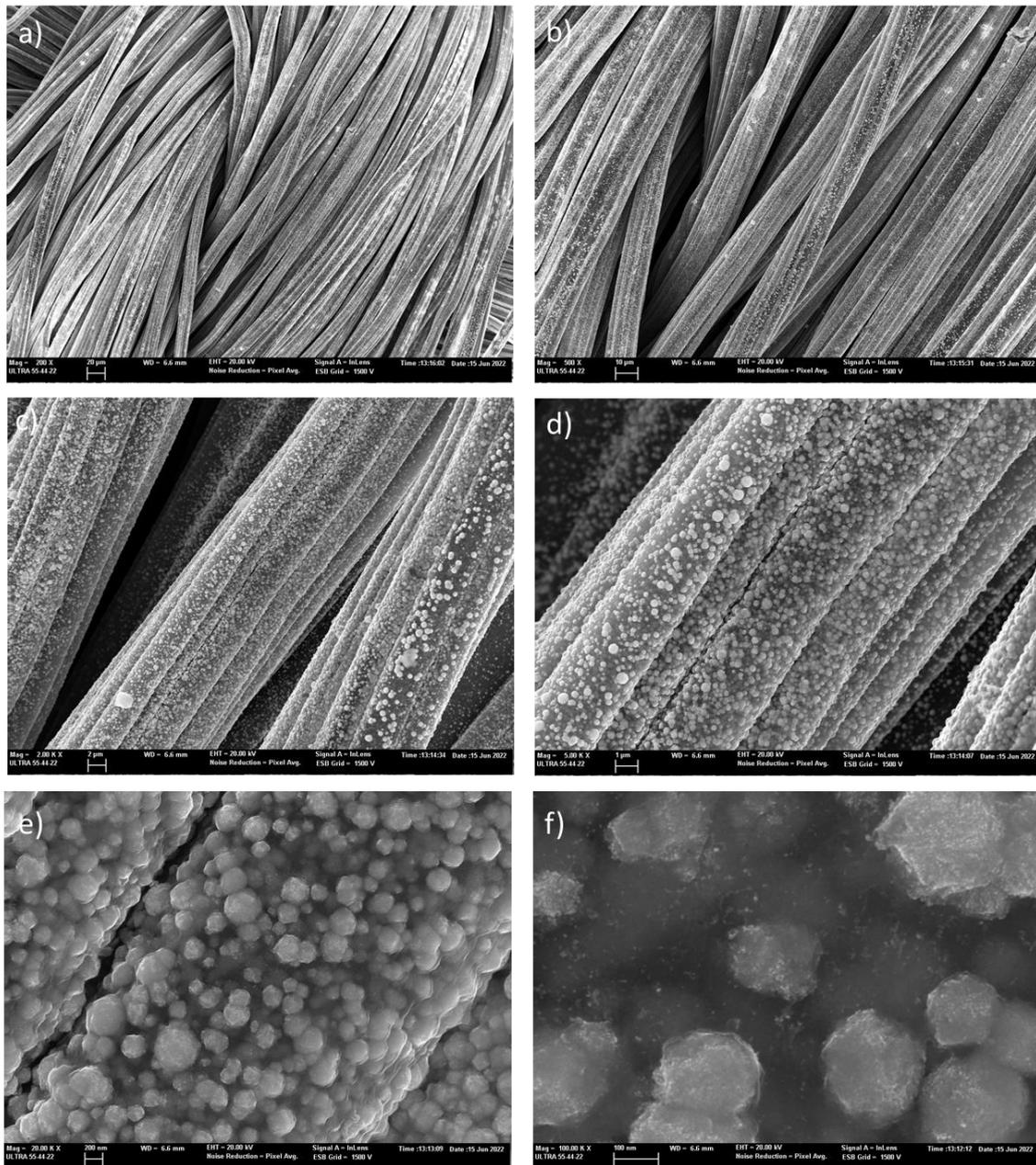


Figura 27: Micrografías FESEM de TC-Pt tras la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.

En la Figura 27 las micrografías del electrodo después de la electrolisis muestran un buen recubrimiento, de igual forma que el que se observa en la Figura 25, por lo que se emplea EDX para determinar si el recubrimiento se mantiene tras el proceso de electrolisis, los resultados aparecen en las Figura 28 y Figura 29.

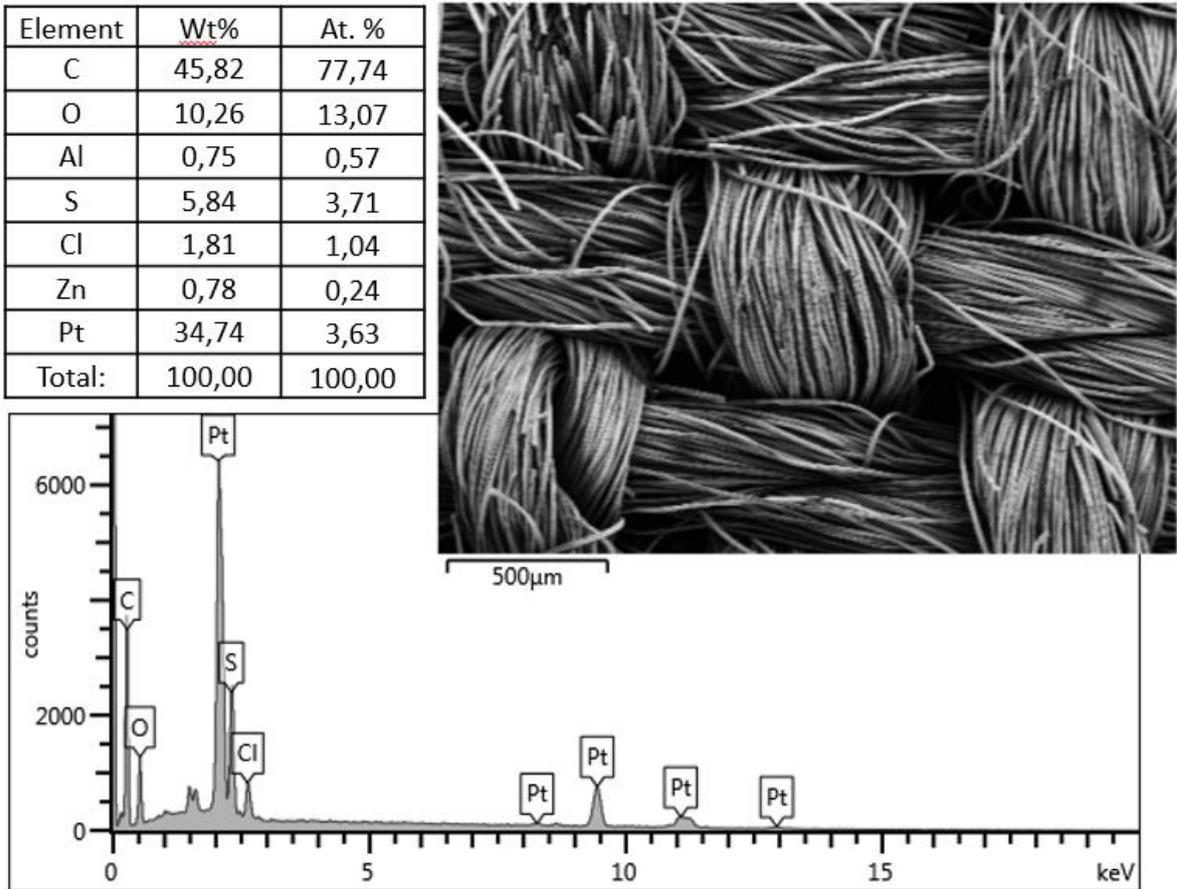


Figura 28: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-Pt antes de la electrolisis.

En los datos de la Figura 28 se puede ver como aparece un 34,74% de platino respecto a la masa de la muestra analizada, que corresponde con un 3,6% de platino atómico respecto a todos los elementos analizados.

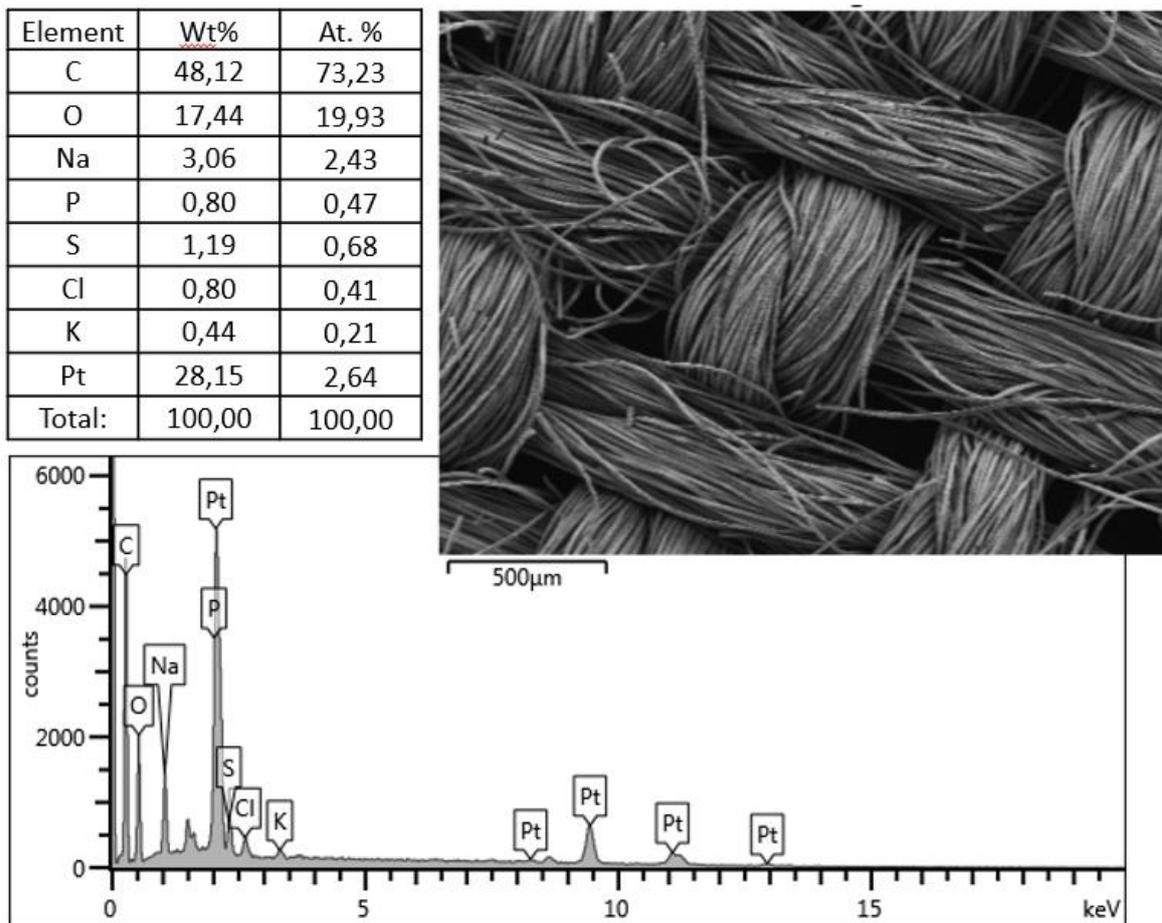


Figura 29: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-Pt tras la electrolisis.

En la Figura 28 la cantidad de platino respecto al resto de átomos de otros elementos era de 3,63% y en la Figura 29 el platino aparece en un 2,64%, puede ser que haya degradación del platino sintetizado, pero teniendo en cuenta que las síntesis no tienen por qué ser idénticas (de hecho, lo más probable es que no lo sean) no se puede afirmar que haya pérdida del platino depositado sobre el electrodo. En este caso, la variación del carbono ha sido mínima, por lo que se está protegiendo del proceso de electrolisis al contener platino en su superficie, el oxígeno si se ha visto incrementado, pero en menor medida que en los casos de TC y TC-RGO. En este caso la variación de las sales y del cloruro es mínima, excepto en el caso del azufre que parte de un valor mayor previo a la electrolisis y disminuye notoriamente tras la electrolisis (3,71% at. \rightarrow 0,68% at.). En la Figura 30, se realiza la comparación de los espectros de la composición elemental de ambos.

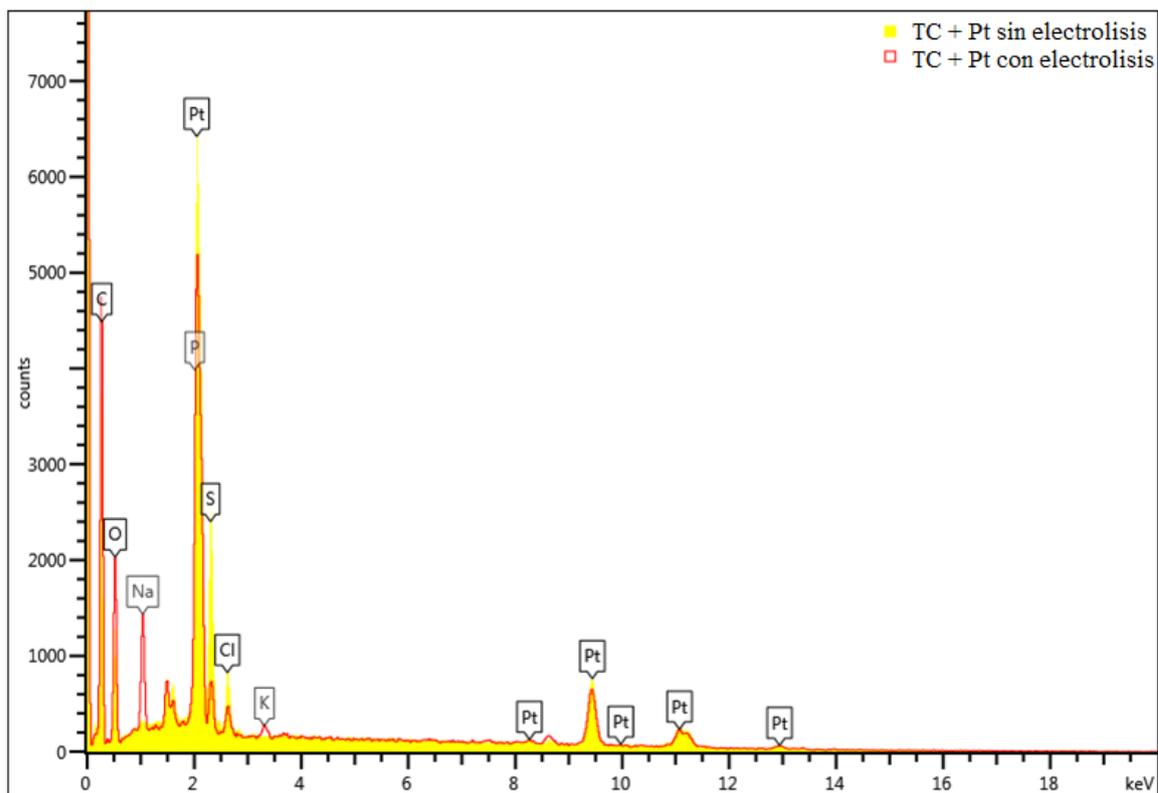


Figura 30: Comparación análisis EDX de muestras de TC-Pt antes de la electrolisis y TC-Pt tras la electrolisis.

Se ve con claridad en la Figura 30 como el pico que aparece en 2 keV del platino es menor tras el proceso de electrolisis, a la derecha de ese mismo pico, entre 2 y 2,5 keV, aparece el pico del azufre donde la diferencia de áreas es superior a 1000 cuentas y en 2,5 keV aparece el pico del cloro con mayor área para el electrodo sin electrolisis. A continuación, en la Figura 31 una comparativa de micrografías de la superficie del electrodo antes y después de la electrolisis, tomado con el detector AsB.

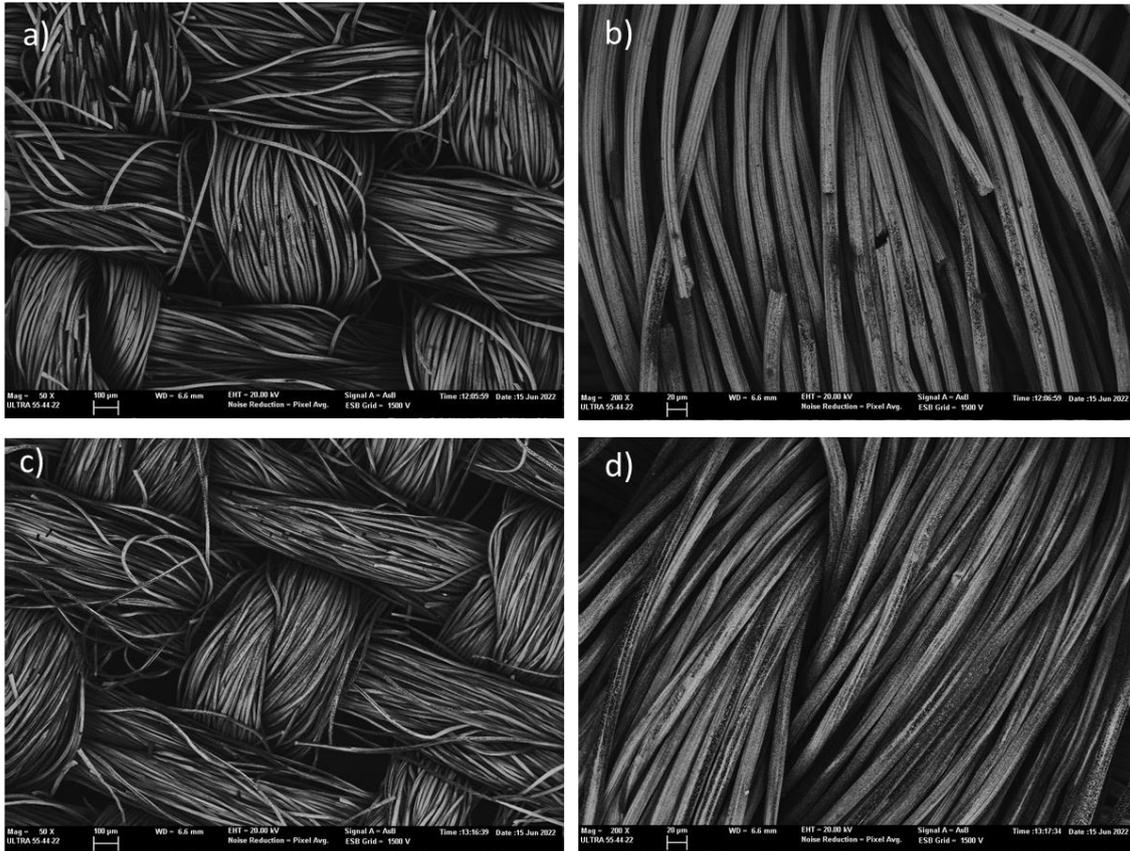


Figura 31: Micrografías FESEM de TC-Pt antes de la electrolisis (a, b) y TC-Pt tras la electrolisis (c, d). a), c) x 50; b), d) x 200. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: AsB (electrones retrodispersados).

En la Figura 31 que se ha tomado empleando el detector AsB, las zonas blancas indican la presencia de platino, y en las micrografías a) y b) sin electrolisis aparece un reparto homogéneo del platino sin aglomeraciones de este en un punto dado. En la comparativa con las micrografías c) y d), no se aprecia diferencia en el recubrimiento del platino, no se ha visto significativamente alterado por el proceso de electrolisis.

Finalizando el análisis de la morfología, tenemos al electrodo de TC-RGO-Pt, donde en las Figura 32, Figura 33, Figura 34, Figura 35 y Figura 36 aparecen las micrografías.

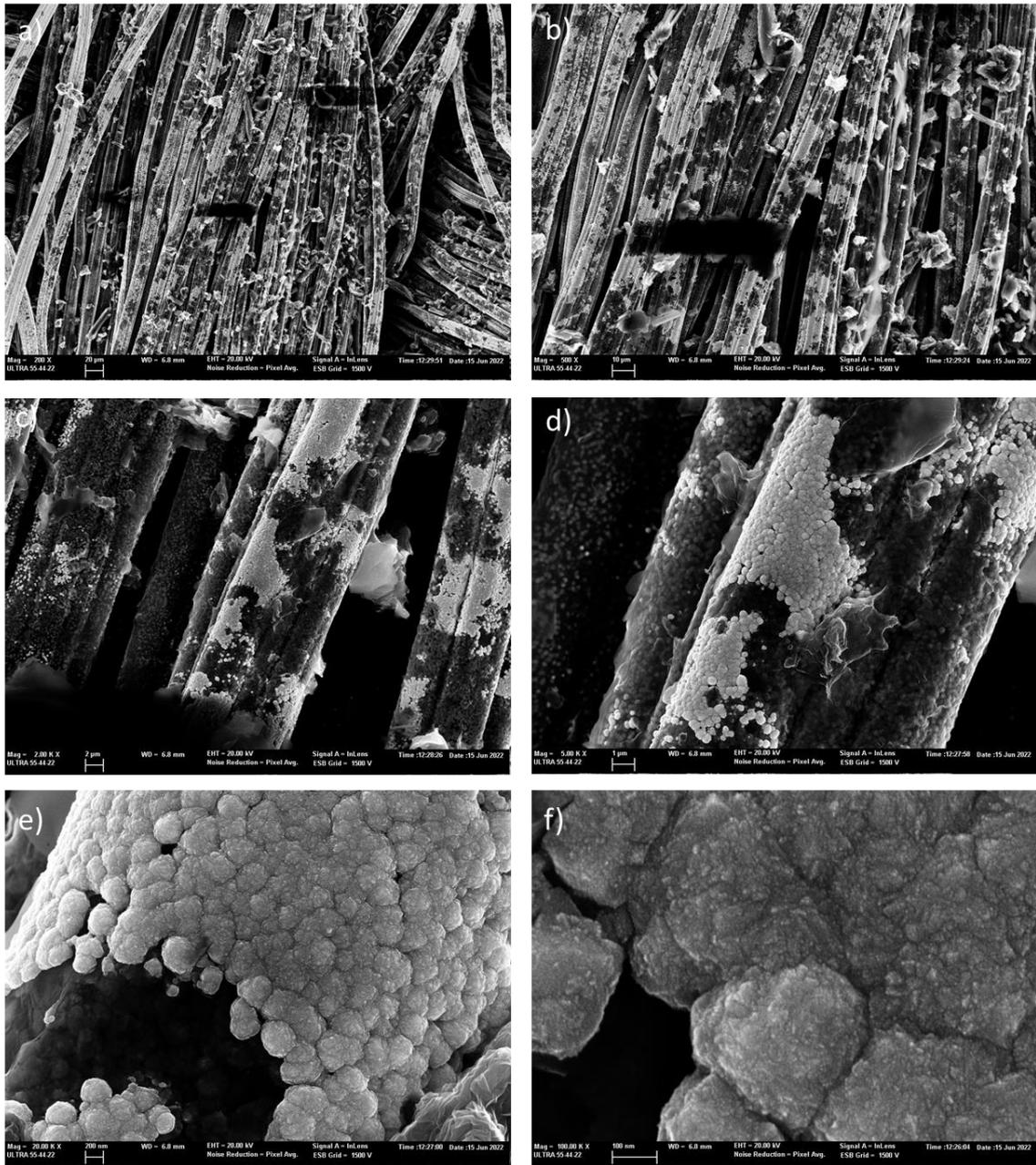


Figura 32: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.

En la Figura 32, concretamente la micrografía c) y d) muestran como el recubrimiento de platino es distinto al que se observa en las micrografías de la Figura 25, donde se tiene un recubrimiento homogéneo, en el caso del TC-RGO-Pt, este recubrimiento deja tramos donde con el detector in Lens no se aprecia deposición de nanopartículas de platino. Para comprobar si existe deposición en esa zona o no se recurre a la Figura 33 tomada con el detector SE2 (electrones secundarios) y la Figura 34 con el detector AsB (electrones retrodispersados).

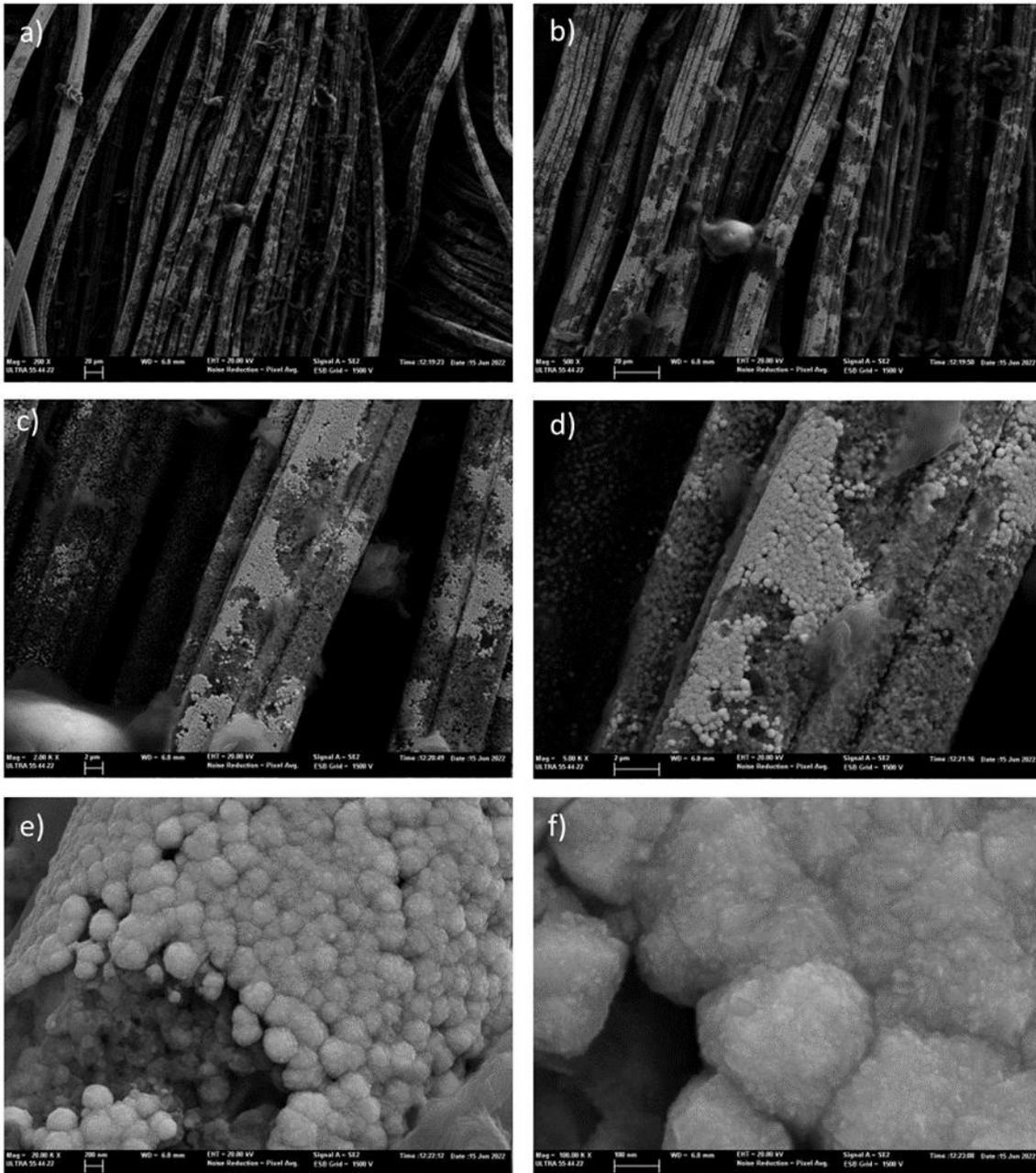


Figura 33: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: SE2.

En la Figura 33 se puede observar como el depósito de las nanopartículas de platino es en una capa más homogénea en cuanto a espesor, en la comparación con la Figura 25 donde el platino es visible más visible a lo largo superficie con el detector in Lens, esto se debe a que el depósito esta más aglomerado en el TC-Pt. Por tanto, aunque el recubrimiento de TC-Pt diese la impresión de que fuese más homogéneo mientras que TC-RGP-Pt tenía tramos sin recubrir cuando se analizaba con el detector in Lens, vemos en la Figura 33 como es un depósito distribuido y de un espesor más homogéneo que en el caso del TC-Pt.

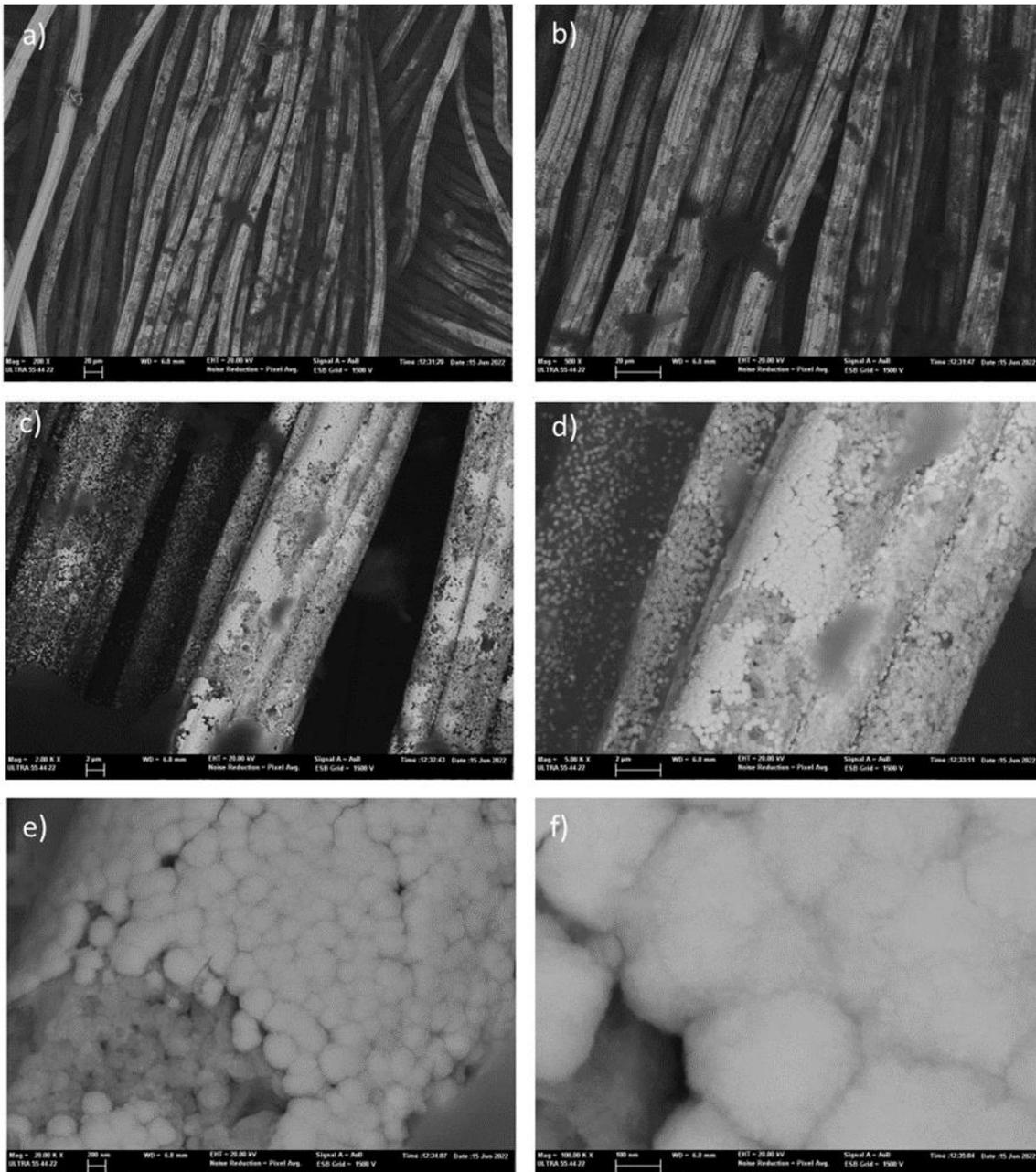


Figura 34: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: AsB (electrones retrodispersados).

En la Figura 34 que se emplea el detector AsB, se confirma que las partículas que se ven en la Figura 33, formando una fina capa en los tramos que se apreciaban oscuros con el detector in Lens (Figura 32), se tratan de nanopartículas de Pt.

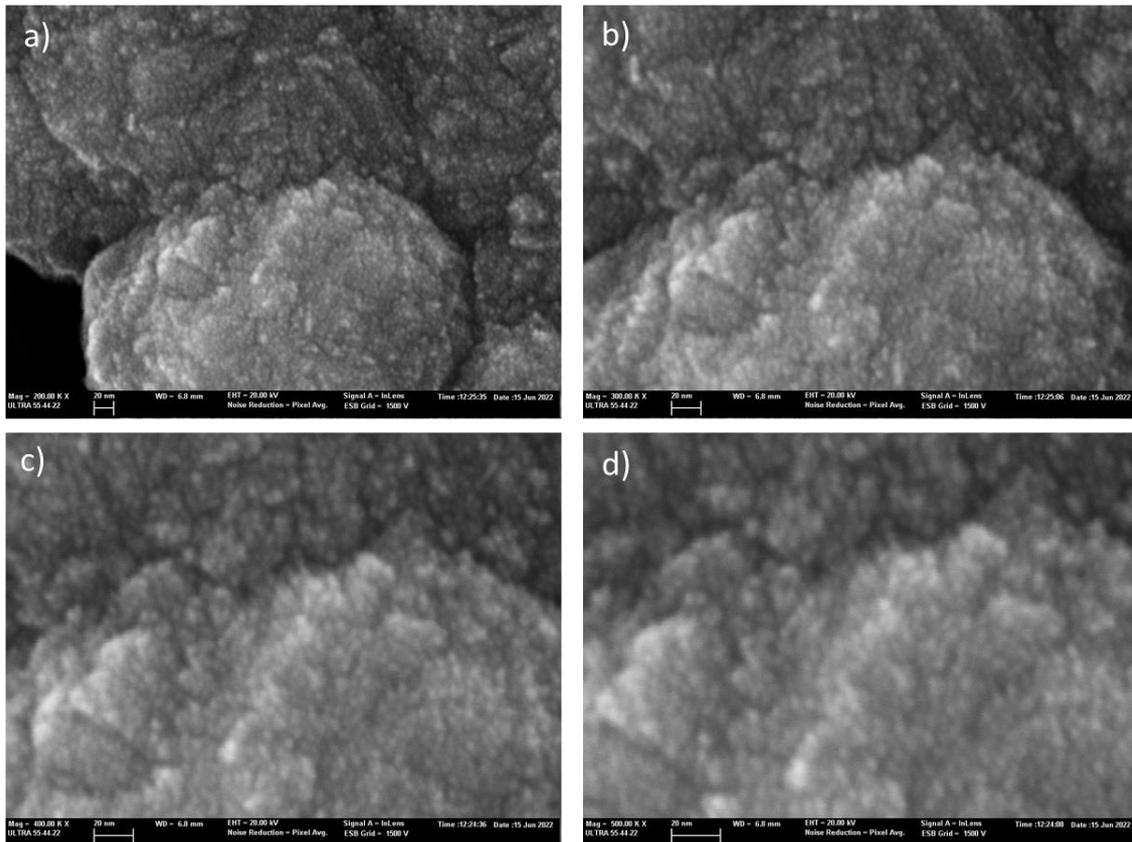


Figura 35: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis. a) x200000, b) x300000, c) x400000, d) x500000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens

En la Figura 35 y en comparación con la Figura 26, las partículas mantienen la misma tendencia en cuanto a la forma de agruparse y la rugosidad que presenta. La micrografía d) también se realiza a 500000 aumentos, esto permite apreciar nanopartículas de platino de 2-3 nm que componen las nanopartículas mayores.

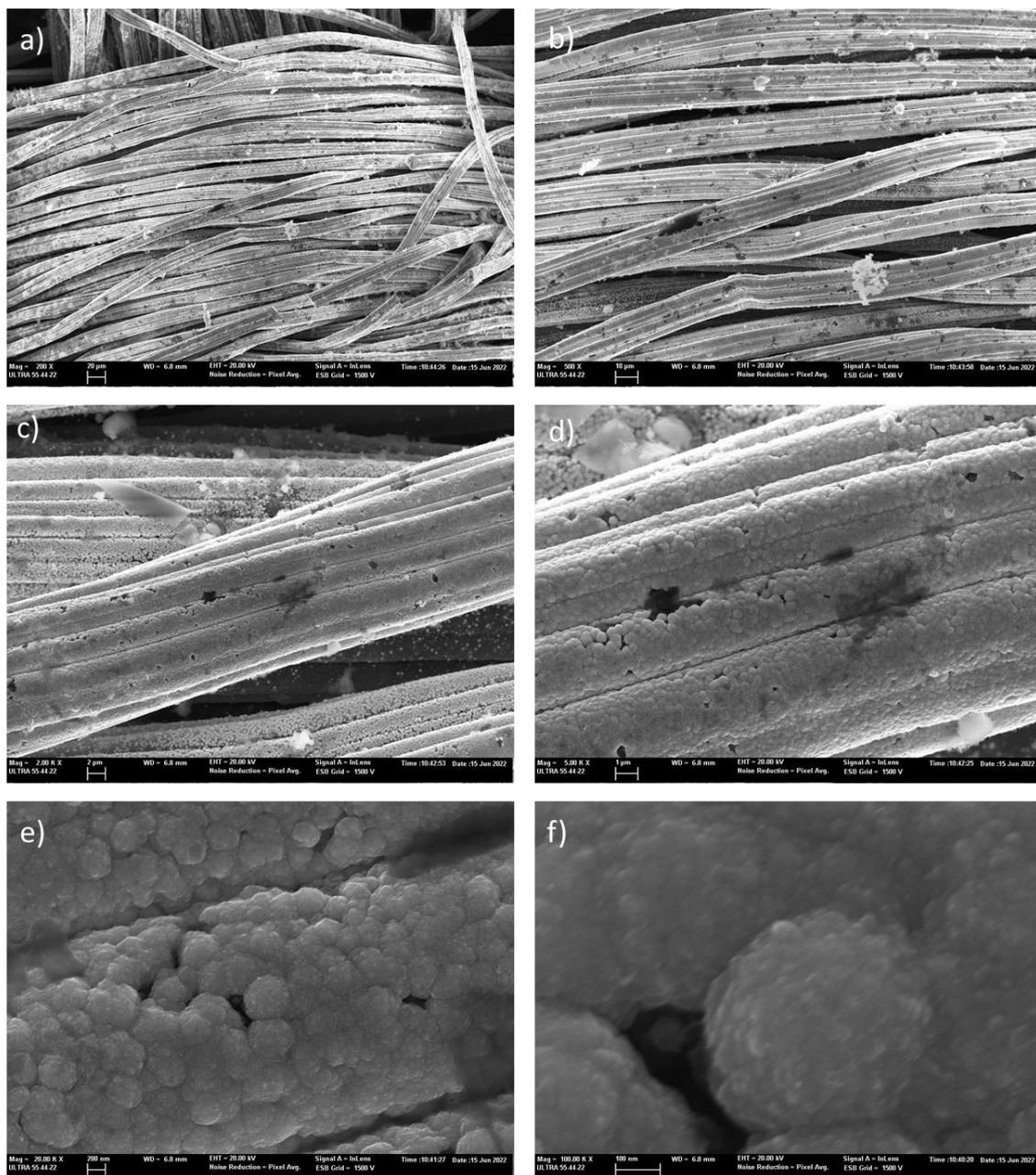


Figura 36: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt tras la electrolisis. a) x200, b) x500, c) x2000, d) x5000, e) 20000, f) x100000. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: in Lens.

En la Figura 36 el recubrimiento que se observa es homogéneo casi en su totalidad, recubriendo casi la totalidad de la superficie del tejido, siendo un recubrimiento más completo que el obtenido con TC-Pt que se muestra en la Figura 25. Este recubrimiento es lo que se espera al aportar una síntesis previa de RGO al electrodo, y no lo obtenido en la Figura 32. Para conocer más sobre este depósito se recurre al análisis mediante EDX con el cual se obtienen las Figura 37 y Figura 38.

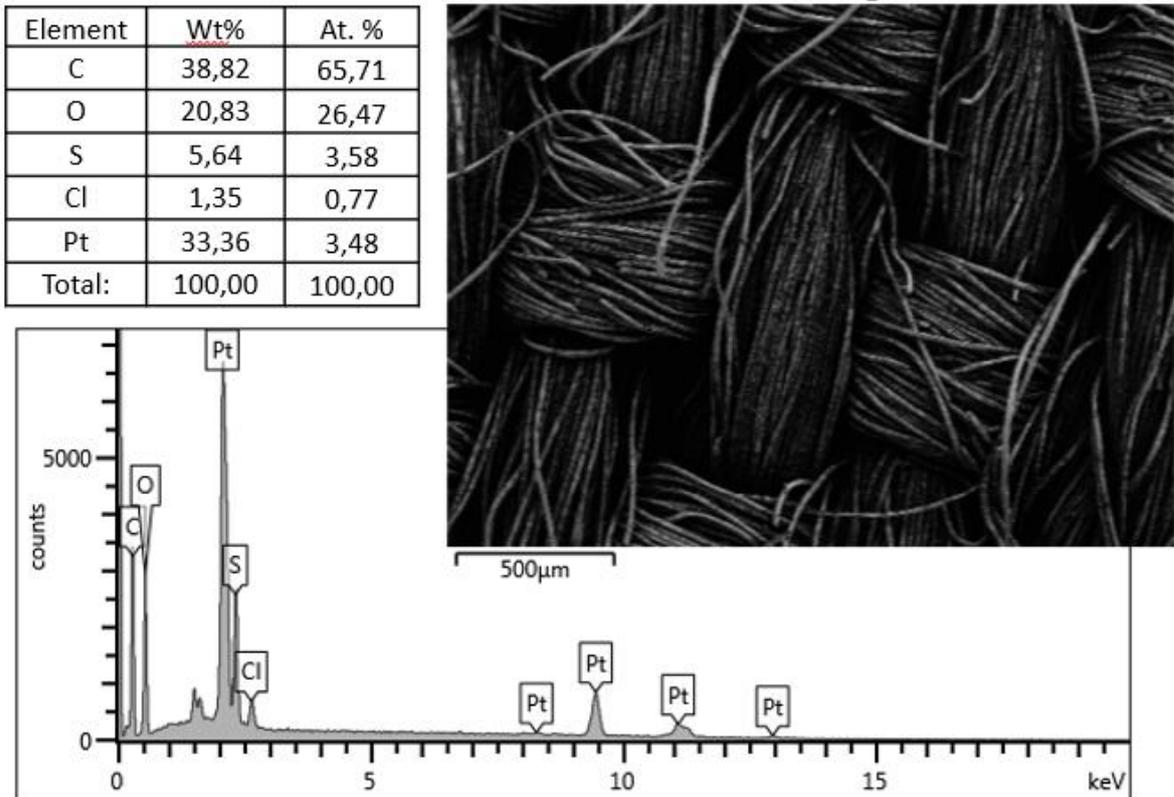


Figura 37: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-RGO-Pt sin electrolisis.

Los valores obtenidos en el análisis elemental de la Figura 37, muestran similitud con los obtenidos en el análisis del TC-Pt (Figura 28), a pesar de que en las micrografías observadas de la Figura 32 el recubrimiento no era total, la cantidad de platino es similar al obtenido en TC-Pt, solo difiere notoriamente en la cantidad de oxígeno, en este caso se tiene un 26,47% atómico y para el TC-Pt 13,07%.

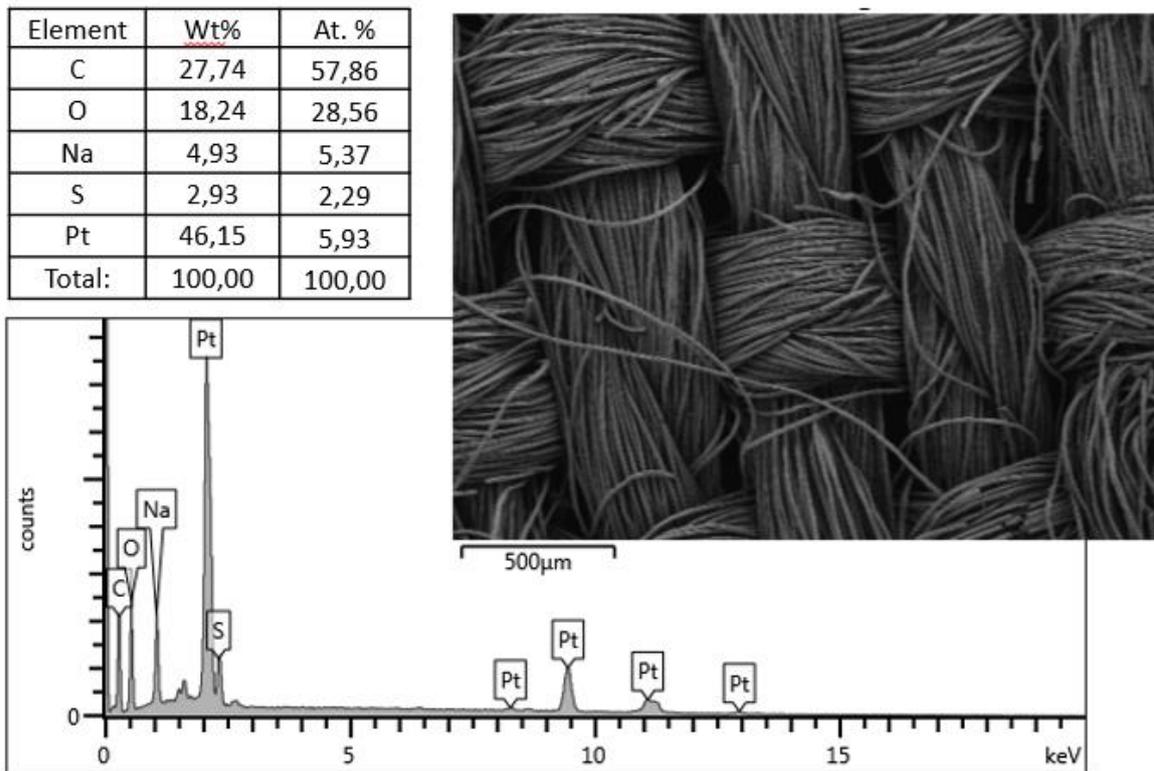


Figura 38: Análisis EDX y micrografía de la zona de análisis de TC-RGO-Pt con electrolisis.

En los resultados de la Figura 38 era de esperar que la cantidad de platino fuese superior a la que se tiene en la Figura 37 (TC-RGO-Pt sin electrolisis), observando ambas micrografías (figuras 26 y 28) se aprecia una mayor cantidad de platino en la segunda, y los resultados muestran que la cantidad de platino es cercana al doble (3,48% para el electrodo sin electrolisis y 5,93% el electrodo con electrolisis). La cantidad de carbono se ha visto reducida, pero de manera menos significativa que en los casos de TC y TC-RGO, por lo que mantiene la tendencia del electrodo de TC-Pt donde la pérdida era menor, el oxígeno presente es similar al que se tiene sin realizar la electrolisis, pero superior de por sí al resto de electrodos, siendo cercana a la cantidad de oxígeno presente en el electrodo de TC-RGO después de la realización de la electrolisis. En la Figura 39, se realiza la comparación de los espectros de la composición elemental de ambos.

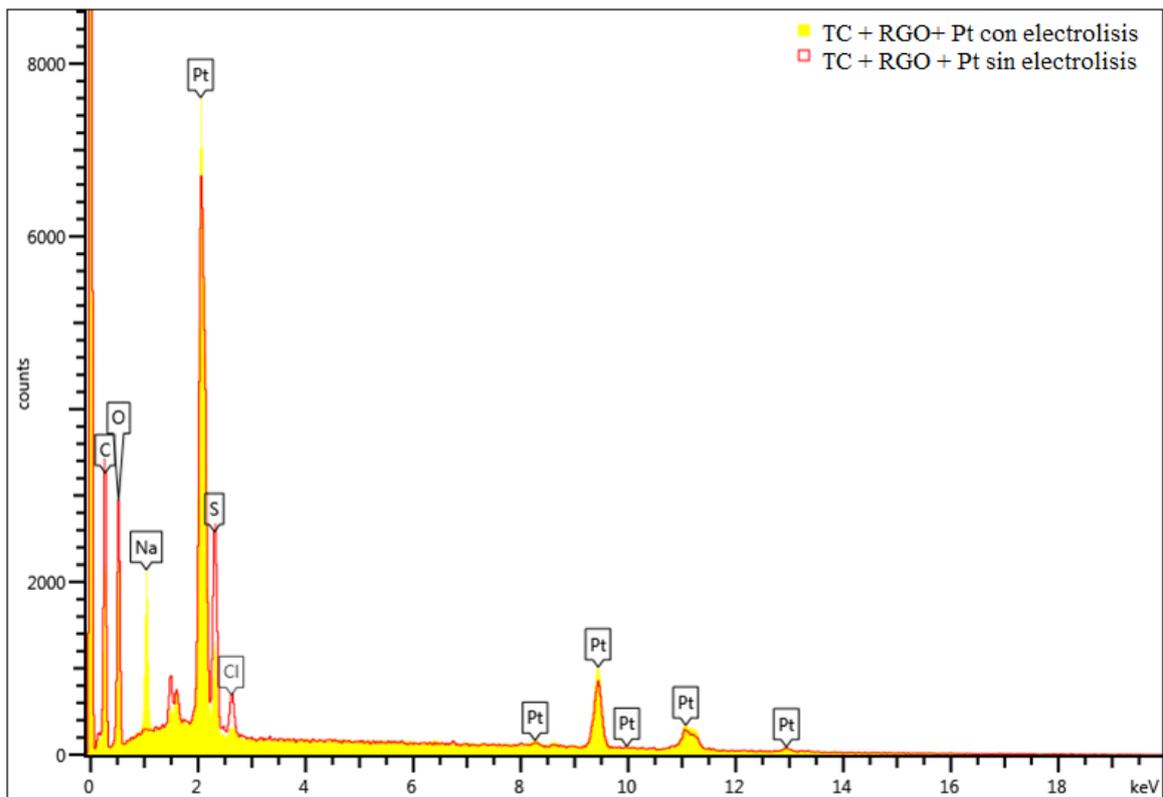


Figura 39: Comparación análisis EDX de muestras de TC-RGO-Pt sin electrolisis y TC-RGO-Pt con electrolisis.

Se ve con claridad en la Figura 39 como el pico que aparece en 2 keV del platino es mayor tras el proceso de electrolisis, y en 1 keV aparece el pico del sodio con casi 2000 cuentas de diferencia, esto se debe a las sales disueltas en la disolución de la electrolisis, como ya se ha comentado con anterioridad. A continuación, en la Figura 40 se muestra una comparativa de micrografías de la superficie del electrodo con y sin proceso de electrolisis, tomado con el detector AsB.

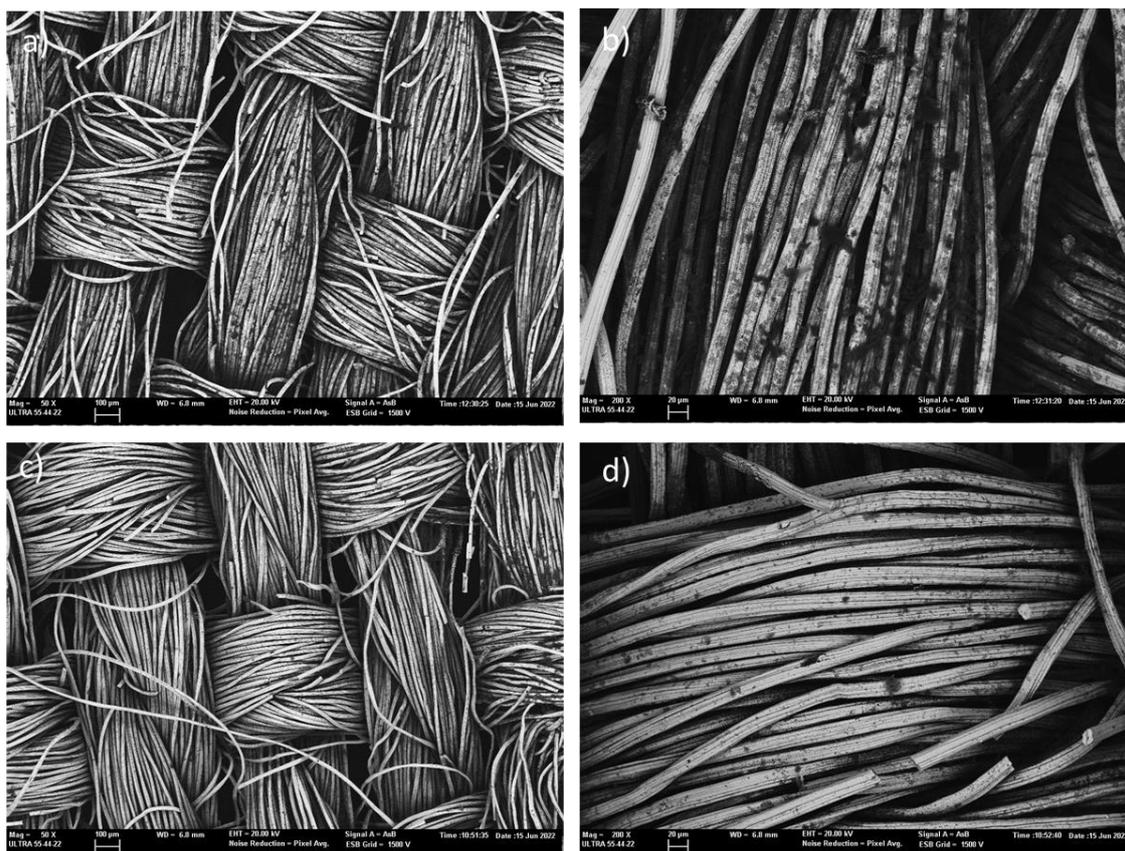


Figura 40: Micrografías FESEM de TC-RGO-Pt antes de la electrolisis (a, b) y TC-RGO-Pt tras la electrolisis (c, d). a), c) x 50; b), d) x 200. Voltaje de aceleración 20 kV. Detector: AsB (electrones retrodispersados).

En la Figura 40, de igual manera que ocurría en la Figura 31, el detector AsB habilita la distinción de las partículas de platino, ya que estas se muestran blancas. En las micrografías b) y d) de la Figura 40, se muestra una dispersión homogénea de las nanopartículas de Pt. No se puede valorar la degradación del platino sintetizado durante la electrolisis, ya que el electrodo a comparar no tiene un recubrimiento similar al empleado en la electrolisis, pero se ha podido comprobar que el recubrimiento de platino tanto en este electrodo como en el de TC-Pt protege al tejido de carbón activo de una degradación mayor de la que tendría lugar sin el platino.

3.3. Parámetros de interés.

A partir de los datos que se recopilan durante el proceso experimental, es posible realizar el cálculo de parámetros que son de interés en el campo de la electroquímica y facilitarían una comparativa frente a otros electrodos o procesos empleados para llevar a cabo la eliminación del contaminante. Los parámetros que se han calculado debido a su interés son algunos de los ya comentados en el punto 2.12, estos son: EEO y la carga consumida al 90% de degradación de naproxeno. En la Tabla 3 se muestran estos valores para el electrodo de platino y el electrodo de tejido de carbón activo con y sin modificación superficial (con recubrimientos de óxido de grafeno reducido y/o nanopartículas de platino).

Tabla 3: Valores de los parámetros de interés para los electrodos de: platino, TC, TC-RGO, TC-Pt y TC-RGO-Pt.

Muestra	Condiciones	Tipo electrodo	Tiempo (min)	Carga (A·h·L ⁻¹)	% degradación	Energía por orden (kW·h·m ⁻³ ·orden ⁻¹)
1	NaCl + Na ₂ SO ₄	Pt Pt	0	0	0	
			60	0,130	10,490	
			120	0,233	25,279	
			240	0,423	48,080	
			300	0,510	60,821	
			360	0,591	71,934	
			390	0,627	79,259	
			420	0,671	86,782	
			450	0,705	88,571	
			480	0,736	92,391	
	432,5	0,717	90	1,29		
2	NaCl + Na ₂ SO ₄	TC + RGO + Pt	0	0	0	
			30	0,030	17,092	
			75	0,062	40,426	
			120	0,091	38,262	
			150	0,109	44,074	
			1110	0,459	92,853	
			1140	0,466	94,875	
				1053,8	0,445	90
3	NaCl + Na ₂ SO ₄	TC (Partida 2)	0	0	0	
			30	0,067	43,209	
			60	0,119	54,105	
			120	0,199	72,314	
			180	0,263	86,325	
			210	0,290	90,388	
				207,1	0,286	90
4	NaCl + Na ₂ SO ₄	TC + RGO	0	0	0	
			30	0,062	38,062	
			75	0,132	51,664	
			120	0,194	64,622	
			135	0,208	68,871	
			180	0,265	79,257	
			210	0,295	85,357	
			240	0,320	85,103	
			270	0,342	88,037	
			300	0,360	90,343	
				17732,0	0,357	90
5	NaCl + Na ₂ SO ₄	TC + Pt	0	0	0	
			30	0,022550111	9,368075472	
			60	0,038673328	23,94358285	
			120	0,066166011	38,88508057	
			180	0,020162589	46,40100779	
			240	0,047281144	52,78504694	
			300	0,076577728	67,84537143	
			435	0,154031906	75,68684192	
			1440	0,450621511	94,51771036	
	1198,9	0,382	90	0,88		

En la Tabla 3, se recopila para cada electrodo el medio en el que se realizó la electrolisis, su duración y el tiempo al que se alcanzó el 90% de naproxeno degradado. Cada intervalo de tiempo corresponde a un muestreo de la disolución sometida a electrolisis, por lo que a cada tiempo tomado se le asocia un valor de carga y de % de naproxeno degradado asociado. En cuanto a la energía consumida para alcanzar el 90% de degradación de naproxeno, el electrodo de carbono sin modificación es el que menor consumo tiene, seguido por el electrodo de TC-RGO. Todos los electrodos de tejido de carbón activo que se muestran tienen un menor consumo que el obtenido con ánodo de platino.

Durante el proceso de saturación del electrodo de trabajo con NPX, se realizó un seguimiento con HPLC lo que permitió conocer que cantidad de NPX quedaba en la disolución, visto de otra forma, que cantidad de NPX se había adsorbido. Lo cual nos permitió realizar un gráfico que mostrase la cinética de adsorción de cada electrodo. Los resultados de la adsorción se muestran en la Figura 41 donde se expresa el tiempo (s) frente a (% adsorbido) de naproxeno de una disolución de 80 ppm de NPX.

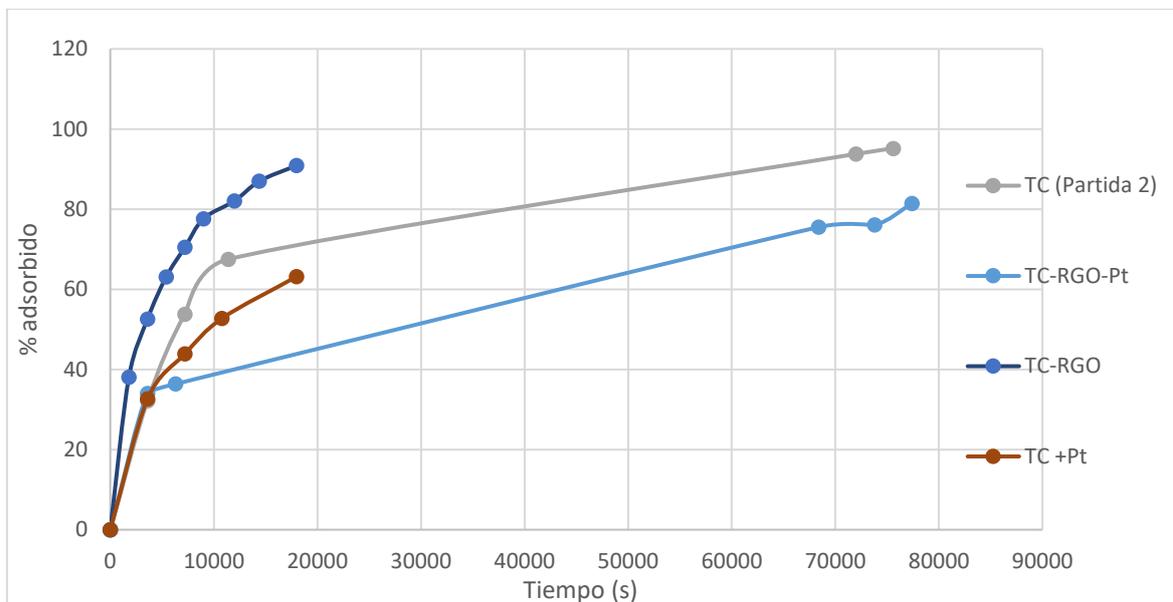


Figura 41: Cinética de adsorción de los electrodos de tejido de carbón activo sin y con modificación superficial.

En la Figura 41, se observa como los electrodos de TC y TC-RGO tiene una velocidad de adsorción más rápida que los electrodos con platino, aunque con el tiempo llegan a adsorber cantidades similares a los electrodos sin nanopartículas de Pt. El electrodo de TC-RGO aparece como el más rápido en cuanto adsorción de NPX seguido por el TC y el TC-Pt. Teniendo en consideración que se está hablando de la adsorción que tiene el electrodo en una disolución de 80 ppm y se está alcanzando un porcentaje adsorbido superior al 50% en 10000 segundos, para 3 de los 4 electrodos, será un parámetro de interés en cuanto a la eliminación de NPX de una disolución, ya que se tendrá un doble efecto sobre el contaminante (electrolisis y adsorción).

Gracias a los datos que se tomaron mediante HPLC, se desarrolla un gráfico donde muestra la cinética de la electrolisis, representando (C/C_0) frente a la carga, Figura 42.

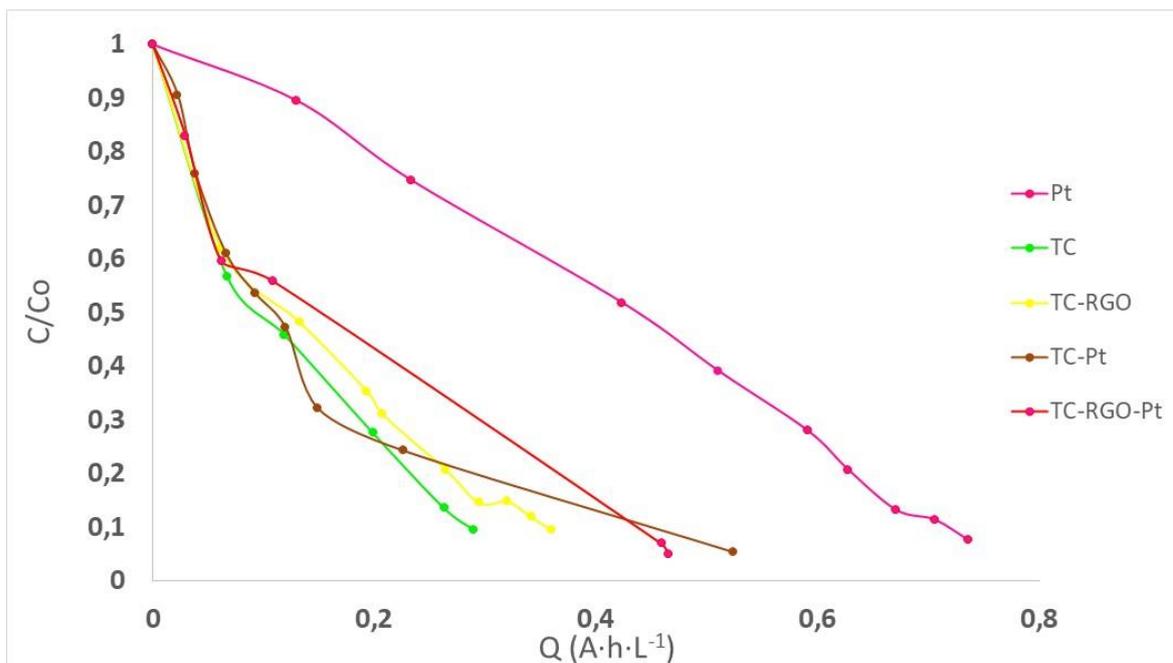


Figura 42: Representación de C/C_0 frente a la carga $A \cdot h \cdot L^{-1}$ para la degradación de disoluciones de naproxeno (20 mg/L) empleando diferentes materiales como ánodo.

Observando la Figura 42, la cinética más rápida del proceso es la del tejido de carbón activo sin modificación y la más lenta el platino como ánodo, el resto de los electrodos de carbón activo que tienen alguna modificación presentan cinéticas similares. Viendo los resultados en conjunto de la Figura 41 y la Figura 42, los electrodos de TC y TC-RGO presentan los resultados óptimos de cara a un proceso de eliminación de naproxeno en disolución acuosa.

3.4. Escalado industrial y viabilidad económica.

3.4.1. Consideraciones y suposiciones.

Uno de los objetivos del presente proyecto es el estudio de su implementación y viabilidad económica a escala industrial. Para realizar dicho escalado se ha empleado una célula piloto prototipo, por lo que ha sido necesario tomar ciertas consideraciones a la hora de hacer el escalado ya que sería necesario realizar un estudio al completo con la célula piloto para conocer con exactitud el comportamiento que tendría lugar en la eliminación de naproxeno en dicho medio. Las consideraciones y suposiciones tomadas para los cálculos se expresan a continuación:

- La realización de la electrolisis en la célula piloto mantiene las cinéticas obtenidas y los consumos energéticos obtenidos en la célula troncocónica para un mismo tipo de electrodo.
- El electrodo mantiene el comportamiento para una misma relación de volumen de agua tratado respecto superficie del electrodo (si se ensayó 50 ml para 2cm^2 se mantendrá esa proporción por lo que al emplear un electrodo de $150,6\text{ cm}^2$ por cada lado, con un total de

301,2 cm², se considera que mantiene sus propiedades para la electrolisis de un total de 7,5 litros).

- Se realizan los cálculos teniendo en cuenta que solo se está eliminando el naproxeno mediante electrolisis, por lo que los cálculos asociados a tiempos de electrolisis y coste energéticos siempre estarán sobredimensionados al no considerar la aportación de la adsorción de NPX sobre el electrodo de TC.
- El comportamiento electroquímico no se ve afectado al realizar la electrolisis con cátodo distinto al empleado en los ensayos (platino), pudiendo ser: TC, TC-RGO, TC-Pt o TC-RGO-Pt.
- Se toma como tiempo de tiempo necesario de electrolisis el tiempo que se necesitaba para alcanzar el 90% de NPX degradado (según para cual electrodo se emplea su tiempo) y se asume un tiempo necesario de 30 minutos contando carga y descarga.
- Puesto que el agua corriente contiene cantidades de cloruro similares a la empleada en el ensayo, no será necesaria la adición de dichas sales.
- Se considera la implantación para el tratamiento de aguas residuales de una planta farmacéutica, que comúnmente trabajan de forma continua, por lo que la electrolisis se realiza durante las 24 horas del día de forma continuada.
- Los días laborables al año según el calendario laboral serán 249 días.

3.4.2. Especificaciones la célula piloto.

La Tabla 4 muestra las dimensiones de los electrodos que emplea la célula prototipo, el caudal con el que se recircula la disolución, el potencial de electrolisis anódico (frente Ag/AgCl) y las dimensiones de dicha célula.

Tabla 4: parámetros y dimensiones de la célula piloto prototipo.

Cátodo	Ancho	15,7	cm
	Largo	6	cm
	Área	94,2	cm ²
Ánodo	Ancho	25,1	cm
	Largo	6	cm
	Área	150,5	cm ²
	Volumen tratado	0,9	L
	Volumen interno	0,628	L
Parámetros de funcionamiento	Caudal	5,6	L/min
	Potencial	1,8	V
Dimensiones	Altura cilindro	9,87	cm
	Diámetro cilindro	9	cm

	Disco de nylon	10	cm
--	----------------	----	----

Para realizar el montaje, cada reactor electroquímico requiere de las siguientes cantidades de materiales:

- 1 cilindro de PVC de 9.87 cm de alto y 9 cm de diámetro, precio del material adquirido de (serveiestacio, s.f.).
- 1 disco de nylon de 2 cm de alto y 10 cm de diámetro, precio del material adquirido de (serveiestacio, s.f.).
- 2 mallas de acero con área conjunta 244,8 cm², precio del material adquirido de (serveiestacio, s.f.).
- 6 tornillos de acero de 110 mm, precio del material adquirido de (amazon, s.f.).
- 6 tuercas para tornillo, precio del material adquirido de (50factory, s.f.).
- 1 cátodo y 1 ánodo de tejido de carbón activo, precio obtenido de (Reynolds, 2022).

Para el resto de los materiales empleados en el estudio económico, los precios se han obtenido de:

- Deposito fondo cónico 30 L (InViA, 2021).
- Bomba modelo CS 150/2 (AGP, s.f.).
- Ácido hexacloroplatinico (IV)-hexahidrato para síntesis 5g (Sigma-Aldrich, s.f.).
- Polvo de óxido de grafeno 20 g (Graphenea, s.f.).
- Cloruro de sodio (NaCl) (Fisher, s.f.).
- Sulfato de sodio dihidrato (Na₂SO₄) (Erba, 2015).
- Fosfato de hidrógeno di-sodio dihidrato (Na₂HPO₄·2H₂O) (SAFC, s.f.).
- Monohidrato de dihidrógeno fosfato de sodio (NaH₂PO₄·H₂O) (Supelco, s.f.).
- Precio (€/kWh) (Selectra, s.f.).

3.4.3. Escenario 1: Se realiza el escalado y el coste económico de tratar 0,5m³ empleando el ánodo y el cátodo de tejido de carbón activo.

El tiempo de ciclo de tratamiento (TCT) será la suma del tiempo necesario para electrolisis (TE) y el tiempo necesario para cada carga y descarga (TCyD), por lo que el tiempo necesario para realizar cada ciclo queda de la siguiente forma:

$$TCT = TE + TCyD = 207 + 30 = 237 \text{ minutos} \quad (5)$$

Por lo que a partir del TCT calculamos cuantas electrolisis podemos realizar en 1 día contando que se trabaja 24 horas.

$$\text{Electrolisis por día} = \frac{24 \text{ horas} \cdot 60 \text{ minutos}}{TCT} = 6,076 \text{ electrolisis/día} \quad (6)$$

Teniendo en cuenta que el número de electrolisis tiene que ser un número entero, se toma el entero menor, por tanto, cada célula puede realizar 6 electrolisis por día.

Sabiendo cuantas electrolisis pueden realizarse en un día se calcula el volumen que se puede tratar con una célula prototipo sabiendo que procesa 0,9 L.

$$\text{Volumen tratado al día por célula} = 0,9 \text{ L} \cdot 6 \text{ electrolisis/día} = 5,4 \frac{\text{L}}{\text{día} \cdot \text{célula}} \quad (7)$$

Conociendo el volumen que procesa una célula prototipo en un día si queremos tratar 0,5 m³ al día, podemos calcular el número de células necesarias.

$$\text{Células prototipo necesarias} = \frac{500 \frac{\text{L}}{\text{día}}}{5,4 \frac{\text{L}}{\text{día} \cdot \text{célula}}} = 92,6 \text{ células prototipo} \quad (8)$$

El número de células prototipo tiene que ser entero, por lo que si queremos asegurar que se trata el volumen propuesto debemos de tomar el valor entero superior al valor obtenido, por tanto, se necesitaran 93 células prototipo para tratar 0,5 m³ al día.

Conociendo los días laborables y el volumen tratado por día, calculamos el volumen anual tratado:

$$\text{Volumen anual} = 0,5 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \cdot 249 \text{ días} = 124,5 \text{ m}^3/\text{año} \quad (9)$$

3.4.4. Costes fijos.

Se va a proceder con el cálculo de la inversión inicial (I), donde en la Tabla 5 se encuentra el coste del material necesario para montaje de las células, tanque necesario para la recirculación y bomba.

Tabla 5: Inversión inicial: costes materiales y equipo.

Material	Cantidad por lote	Precio por lote (€/lote)	Cantidad necesaria para tratar 0,5 m ³ de agua	Precio (€/0,5 m ³)	Piezas extraídas por lote
Cilindro PVC	1 m	36,2	9,3	336,6	10
Disco de nylon	20 cm	36,1	9,3	335,7	10

Mallas acero	5000 cm ²	45,8	4,65	213	20
Tornillos acero	5 unidades	10,48	111,6	1169,6	
Tuerca para tornillo	1	0,7	558	390,6	
Deposito fondo cónico 30 L	1	263	1	263	
Bomba	1	360	1	360	
Total				3068,53	

Consideramos que el material adquirido referente a la inversión inicial tiene una vida útil (U) de 10 años. Por tanto, calculamos el coste asociado a cada año, en la Tabla 6 se muestran los resultados.

Tabla 6: Inversión inicial por año según su vida útil.

I (€)	3068,5
U (años)	10
GI (€/año)	306,9

Con el volumen anual tratado y el coste de inversión, podemos saber cuánto coste tiene por m³ tratado:

$$\text{Gasto por } m^3 = \frac{GI}{\text{volumen anual}} = 2,5 \text{ €/m}^3 \quad (10)$$

Continuando con los costes fijos, tenemos el coste personal, reflejado en la Tabla 7. Como se realiza el proceso durante 24 horas, será necesario al menos tener tres empleados con horario laboral de 40 horas semanales. Puesto que los empleados solo son necesarios durante el proceso de carga y descarga, se calcula también el coste asociado al proceso de electrolisis, ya que pueden realizar otras funciones durante el resto del horario.

Tabla 7: Coste por cada personal contratado.

Salario base (€)	15826,3
------------------	---------

cot. Contingencias comunes (€)	3719,2
cot. Por formación (€)	95
cot. Por desempleo (€)	870,5
Fogasa (€)	3165,3
Total (€)	23676,2

Como se tiene necesidad de 3 empleados se calcula el coste por m³ si se dedicasen a tiempo completo a la electrolisis, se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8: Coste de personal según el metro cúbico tratado.

Personal necesario al día	3
Coste 1 personal (€)	23676,2
Coste personal por metro cúbico (€/m ³)	570,5

Como se ha mencionado anteriormente, en la Tabla 9 se calcula el coste que tiene el personal asociado al tiempo empleado en el proceso de electrolisis:

Tabla 9: Coste del tiempo dedicado por el personal a la electrolisis por metro cúbico.

Tiempo dedicado a la electrolisis (min/día)	180
Coste del personal asociado a la electrolisis anualmente (€/año)	26635,7
Coste asociado del personal a la electrolisis por día (€/día)	107
Coste personal (€/m ³)	213,9

3.4.5. Costes variables.

En la Tabla 10 aparecen los costes variables: el coste por materiales empleados y el coste energético de realizar el proceso.

Tabla 10: Costes variables: materiales y energéticos.

Material	Cantidad por unidad de venta	Precio unidad (€/unidad)	Cantidad necesaria para tratar 0,5 m ³ de agua	Precio (€/0,5 m ³)
----------	------------------------------	--------------------------	---	--------------------------------

Tejido de carbón activo	1 m ²	31,2	0,512	16
Ácido hexacloroplatinico (IV)-hexahidrato para síntesis 5g	5 g	525	Como el cálculo se realiza para un electrodo de TC, no se emplea este material.	
Polvo de óxido de grafeno 20 g	20 g	1365,8	Como el cálculo se realiza para un electrodo de TC, no se emplea este material.	
Cloruro de sodio (NaCl)	500 g	38,4	Como se ha mencionado en el apartado 3.4.1., el agua de corriente ya contiene la concentración de cloruros necesaria para el proceso, por lo que no se requiere de este material.	
Sulfato de sodio dihidrato (Na ₂ SO ₄)	6 kg	63,4		
Fosfato de hidrógeno di-sodio dihidrato (Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O)	500 g	61	5715	697,2
Monohidrato de dihidrógeno fosfato de sodio (NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O)	1 kg	61	170	10,4
Total (€/0,5 m ³)				723,6

La cantidad necesaria para tratar 0,5 m³ se ha calculado según las dimensiones del tanque. Para el tejido de carbón activo se ha dividido el área necesaria para los 92 tanques entre la cantidad por unidad de veinte. De la misma forma se ha procedido con las sales (Na₂HPO₄·2H₂O y NaH₂PO₄·H₂O), se ha calculado la cantidad necesaria para el volumen que queremos y se ha dividido entre la cantidad que viene por lote.

A continuación, en la Tabla 11 se muestra el resultado de realizar el cálculo de los costes energéticos.

Tabla 11: Costes energéticos asociados al proceso de electrolisis.

Precio (€/kWh)	0,215
Potencia bomba (kW)	1,1
Horas diarias	24

Días laborables	249
Consumo por una electrolisis en una célula (kW)	7,931
Electrolisis al día	6
Coste energético (€/0,5m ³)	15,9
Coste energético anual (€/año)	3960,9

Para poder comparar todos los costes respecto al coste de tratar un metro cúbico, se calcula el coste material y energético, los resultados se muestran en la Tabla 12

Los costes respecto a un metro cúbico se han calculado a partir del coste que se tenía para tratar medio metro cúbico.

Tabla 12: Costes variables por metro cúbico.

Material (€/m ³)	1447,2
Energéticos (€/m ³)	31,8

Realizamos la suma de todos los costes calculados para tratar un metro cúbico de agua, el montante total aparece reflejado en la Tabla 13.

Tabla 13: Costes totales por metro cúbico de agua tratado.

Costes totales por metro cúbico (€/m ³)	1695,4
---	--------

El presupuesto de tratamiento por metro cúbico asciende a un total de: **MIL SEISCIENTOS NOVENTA Y CINCO EUROS CON CUARENTA CENTIMOS.**

3.4.6. Escenario 2: Sin necesidad de aportar sales para obtener un pH básico de 8,2.

En el siguiente escenario, se planteará el caso anterior, pero considerando que las aguas residuales a tratar tienen un pH básico suficiente como para que el NPX se encuentre disuelto, por lo que veremos la viabilidad bajo esas condiciones. A continuación, solo aparecerán las tablas en las cuales varíe algún valor debido a la modificación realizada, dichas tablas son: la Tabla 10, la Tabla 12 y la Tabla 13.

Tabla 14: Escenario 2. Costes variables: materiales y energéticos.

Material	Cantidad por unidad de venta	Precio unidad (€/unidad)	Cantidad necesaria para tratar 0,5 m ³ de agua	Precio (€/0,5 m ³)

Tejido de carbón activo	1 m ²	31,2	0,512	16
Ácido hexacloroplatinico (IV)-hexahidrato para síntesis 5g	5 g	535	Como el cálculo se realiza para un electrodo de TC, no se emplea este material.	
Polvo de óxido de grafeno 1g	20 g	1365,8	Como el cálculo se realiza para un electrodo de TC, no se emplea este material.	
Cloruro de sodio (NaCl)	500 g	38,4	Como se ha mencionado en el apartado 3.4.1., el agua de corriente ya contiene la concentración de cloruros necesaria para el proceso, por lo que no se requiere de este material.	
Sulfato de sodio dihidrato (Na ₂ SO ₄)	6 kg	63,4		
Fosfato de hidrógeno di-sodio dihidrato (Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O)	500g	61	En este caso se considera que el pH ya es adecuado y el NPX está disuelto, por lo que no es necesario la adición de estas sales.	
Monohidrato de dihidrógeno fosfato de sodio (NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O)	1 kg	61		
Total (€/0,5 m ³)				16

Tabla 15: Escenario 2. Costes variables por metro cúbico.

Material (€/m ³)	32
Energéticos (€/m ³)	31,8

Tabla 16: Escenario 2. Costes totales por metro cúbico de agua tratado.

Costes totales por metro cúbico (€/m ³)	280,2
---	-------

El presupuesto de tratamiento por metro cúbico asciende a un total de: **DOSCIENTOS OCHENTA EUROS CON VEINTE CENTIMOS.**

3.5. Conclusiones.

Del presente trabajo se ha podido obtener información de interés, con lo que podemos realizar las conclusiones pertinentes:

- Se ha realizado la síntesis de los recubrimientos de óxido de grafeno reducido y nanopartículas de Pt fueron llevadas a cabo mediante voltametría cíclica.
- Empleando microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM) se pudo observar una buena distribución de los recubrimientos sobre la superficie de las fibras de carbono.
- Los diferentes electrodos fueron previamente saturados con naproxeno dada su capacidad de adsorción. De esta forma se puede eliminar la contribución de la adsorción en las electrolisis y obtener información sobre las propiedades solido-líquido de dichos electrodos.
- Los electrodos basados en tejidos de carbono presentan una mayor degradación del naproxeno con un consumo energético menor cuando se comparan los resultados con los obtenidos al realizar una oxidación con hilo de Pt como ánodo.
- Los electrodos recubiertos con nanopartículas de Pt presentan menor degradación del tejido de carbón activo como se pudo observar mediante los análisis de energía dispersiva de Rayos-X.
- Los espectros UV-Visible mostraron una degradación de la molécula de naproxeno (principalmente en los anillos del naftaleno y en los grupos funcionales).
- Tras la electrolisis, los electrodos no presentan una degradación apreciable del depósito de Pt como se pudo observar mediante los análisis de energía dispersiva de Rayos-X.
- Tras realizar el escalado y el estudio de viabilidad económica: las electrolisis con tejido de carbono tienen un coste energético asociado bajo; el proceso aumenta de rentabilidad si las condiciones en las que se encuentra el agua residual no precisan de modificaciones previas a la electrolisis.

Contribuciones científicas:

La comunicación “Eliminación de Naproxeno mediante tratamiento electroquímico con electrodos basados en sustratos textiles” ha sido aceptada en el congreso “XLII Reunión del Grupo Especializado de Electroquímica de RSEQ (42 GERSEQ 2022)”, como Póster. Autores: D. Bigagli, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Con dirección: Plaza de Ferrándiz y Carbonell s/n. EPS Alcoy. Universitat Politècnica de València, 03801-Alcoy, España.

3.6. Bibliografía

- 50factory. (s.f.). *50factory*. Obtenido de <https://es.50factory.com/pieces-neuves/15970-ecrou-010x150mm-filetage-standard.html>
- AGP. (s.f.). *Catálogo bombas AGP Sitoran*. Obtenido de http://www.sitoran.com/wp-content/uploads/2015/07/CATALOGO_BOMBAS_AGP_SITORAN1.pdf
- amazon. (s.f.). *amazon*. Obtenido de <https://www.amazon.es/inoxidable-totalmente-roscado-Tornillo-hexagonal/dp/B01F0TBH02>
- Bolton, J. B. (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 627-637. doi:<https://doi.org/10.1351/pac200173040627>
- Bunch, J. S. (2008). Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett*, 2458–2462.
- Caterina Soldano, A. M. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 2127-2150.
- Dreyer DR, P. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 228-240.
- Erba, C. (2015). *Vertex Technics*. Obtenido de http://www.vertex.es/portal/docs/CER/C_VERTEX_CarloErba_inorganicos_v2_0315.pdf
- F.C. Moreira, R. B. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217-261. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- Ferrari, A. C. (2015). Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7, 4598-4810. doi:10.1039/C4NR01600A
- Firsov, K. S. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669. doi:10.1126/science.1102896
- Fisher. (s.f.). *Fisher Scientific*. Obtenido de <https://www.fishersci.es/shop/products/sodium-chloride-ac-s-reagent-honeywell-5/15628170>
- Gabriela Coria, I. S. (2016). Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes. *Chemical Engineering Journal*, 817-825.
- Geim, A. K. (2011). Random Walk to Graphene (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 6966-6985. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201101174>
- Graphenea. (s.f.). *Graphenea*. Obtenido de <https://www.graphenea.com/collections/graphene-oxide/products/graphene-oxide-powder?variant=37183283331230>
- Hanene Hamous, A. K. (2021). Carbon textiles electrodes modified with RGO and Pt nanoparticles used for electrochemical treatment of azo dye. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 115154.
- Hanene Hamous, A. K. (2022). n the behaviour of Atrazine removal from water using fabrics as anodes and cathodes. *Chemosphere*, 132738.
- InViA. (2021). *Catálogo general*. Obtenido de <http://inviahobby.com/PDF/catalogo-aceite-2021.pdf>
- J. Molina, J. F. (2013). Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide. 279, 46-54. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10251/36552>

- Juan Camilo Lancheros, C. A.-P.-O.-L.-R. (2019). Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland coupled to Ozonation. *Ecological Engineering*, 89-97. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.05.007>
- Lee, C. W. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 385-388.
- Martin Perez, R. C. (2016). Measurement artifacts identified in the UV-vis spectroscopic study of adduct formation within the context of molecular imprinting of naproxen. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 661-668. doi:<https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.10.005>.
- Mayorov, A. S. (2011). Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett*, 2396-2399.
- Moser, J. B. (2007). Current-induced cleaning of graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 163513.
- Novoselov, K. F. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 192-200. doi:<https://doi.org/10.1038/nature11458>
- Park, S. R. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotech*, 217-224. doi:<https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
- Raffaele Marotta, D. S. (2013). Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: A kinetic investigation. *Water Research*, 47, 373-383.
- Reynolds, M. (2022). *Chemviron a Kuraray Company*.
- Rodríguez Rodríguez, J. (2021). *Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno Reducido Funcionalizado con Nanopartículas Metálicas. Aplicación en el Desarrollo de Sensores Amperométricos Basados en Materiales Nanoestructurados*. Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona. Obtenido de <http://hdl.handle.net/10803/671817>
- SAFC. (s.f.). *Merck*. Obtenido de https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/Sodium-dihydrogen-phosphate-monohydrate,MDA_CHEM-106349?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F
- Selectra. (s.f.). *Tarifasfasluz*. Obtenido de <https://tarifasgasluz.com/comercializadoras/endesa/precio-kwh>
- serveiestacio. (s.f.). *serveiestacio*. Obtenido de <https://serveiestacio.com/es/materiales.html>
- Sigma-Aldrich. (s.f.). *Merck*. Obtenido de <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/81080>
- Silva-Agredo, J. G.-A.-P. (2013). DEGRADACIÓN SONOQUÍMICA DE NAPROXENO MODELO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS QUE CONTIENEN PRODUCTOS FARMACEUTICOS. *Revista De Investigaciones Universidad Del Quindío*, 153-160.
- Sondergaard KB, W. P.-P. (2017). Non-steroidal anti-inflammatory drug use is associated with increased risk of out-of-hospital cardiac arrest: a nationwide case-time-control study. *Eur Heart J Cardiovasc Pharmacother*, 100-107.
- Supelco. (s.f.). *Merck*. Obtenido de https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/di-Sodium-hydrogen-phosphate-dihydrate,MDA_CHEM-106580
- Universitat Politècnica de València. (2020). Obtenido de <http://www.upv.es/entidades/SME/info/854395normalc.html>

- Valencia, J. A. (2020). Degradación Fotocatalítica de Naproxeno utilizando γ -Al₂O₃ sintetizada mediante la metodología: sol-gel, precipitación y sol-gel modificado con surfactantes.
- Virendra Singh, D. J. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 1178-1271.
- Xiang-Rong Xu, X.-Z. L. (2010). Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and Purification Technology*, 72, 105-111. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.012>.
- Yan Cao, A. K.-M. (2021). Spectroscopic, density functional theory, cytotoxicity and antioxidant activities of sulfasalazine and naproxen drugs combination. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103190. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103190>
- Zirui Yu, S. P. (2008). Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. *Water Research*, 42, 2873-2882.